

*Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2021*

# 微粒子合成化学・講義

**<http://www3.tagen.tohoku.ac.jp/~mura/kogi/>**  
**E-mail: [mura@tohoku.ac.jp](mailto:mura@tohoku.ac.jp)**

多元物質科学研究所 村松淳司

# 第10回小テスト実施中・・・

- ▶ 各Classroomの「課題」を見てください。
- ▶ 小テストは、9:20まで。
- ▶ 必ず全員回答し、送信して提出してください。
- ▶ そうしないと出席になりません。
- ▶ 9:20過ぎでの提出は減点対象です。
- ▶ 10:20を過ぎると、欠席となります。
- ▶ 今日の講義内容はClassRoom内に、PDF形式で、ありますので、予めダウンロードしても良いです。

# 講義計画

4月13日	第1回 講義紹介・物理化学の本質について 終了
4月20日	第2回 生活の周りのナノ粒子・コロイド 終了
4月27日	第3回 生活の周りのナノ粒子・コロイド 終了
5月11日	第4回 微粒子の分散・凝集
5月18日	第5回 微粒子の分散・凝集
5月25日	第6回 DLVO理論－詳説
6月1日	第7回 DLVO理論－詳説
6月8日	第8回 単分散粒子の合成理論
6月15日	第9回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月22日	第10回 機能性ナノ粒子の液相合成
6月29日	第11回 環境触媒
7月6日	第12回 吸着現象と触媒
7月13日	第13回 単分散粒子合成と触媒調製法
7月20日	第14回 単分散粒子合成と触媒調製法 休講
7月27日	第15回 微粒子合成化学 (Zoomは9:10頃開始予定. 小テストは9:20まで)

# 単分散粒子とは

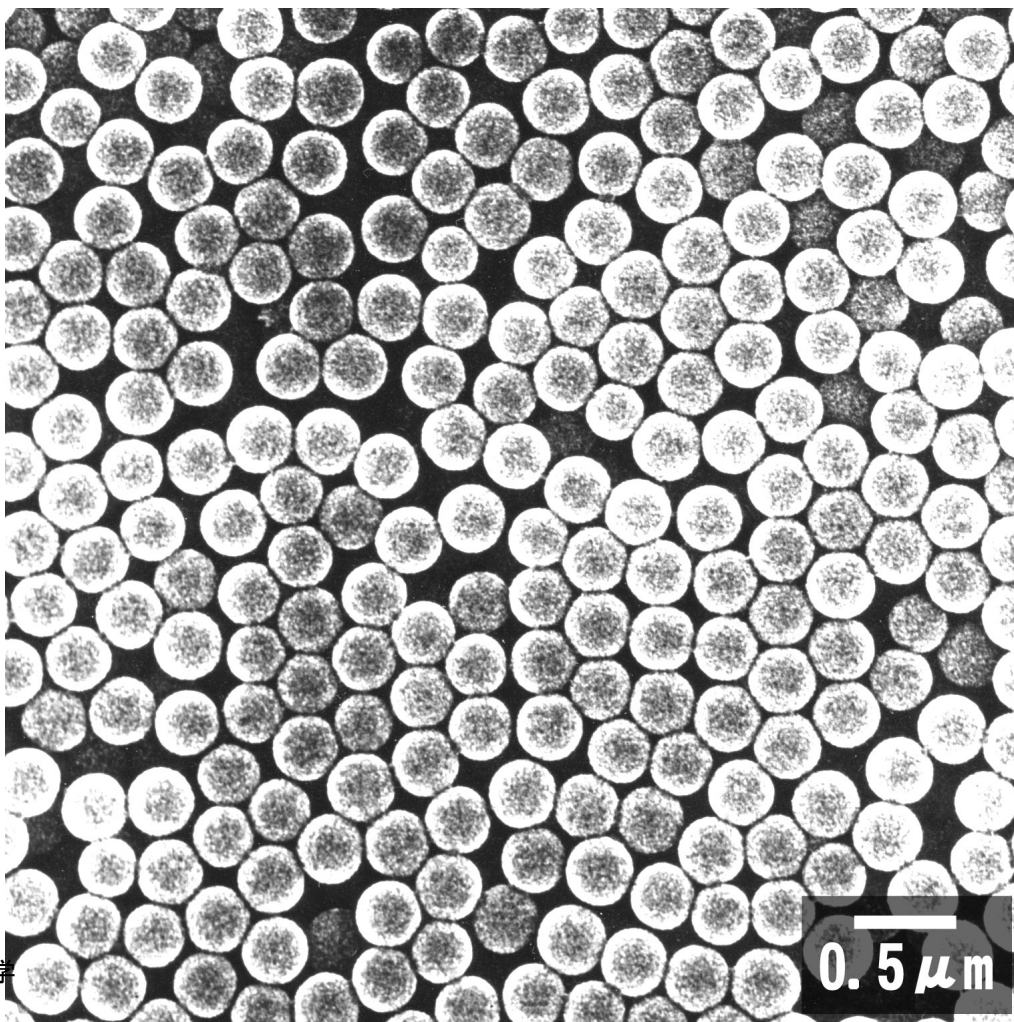
サイズ、形態、構造、組成が均一な粒子群

おおむねサイズの標準偏差が10%以内のものをさす

単分散粒子は上記の性能が均一であるために、それだけで機能性材料となる。なぜならば、全体で平均化されるのではなく、粒子1個1個がもつ特性がそのまま反映されるから。

たとえば、酸化鉄( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )だと、単分散粒子ではないと、べんがらと呼ばれる真っ赤な塗料だが、サイズが $1\mu\text{m}$ 程度で、形態が長いと黄色っぽくなり、平板だと真っ赤になる。

# Stöber法シリカ粒子



きれいな単分散粒子で、工業的にも多く利用されている。

# 単分散粒子合成のための一般的指針

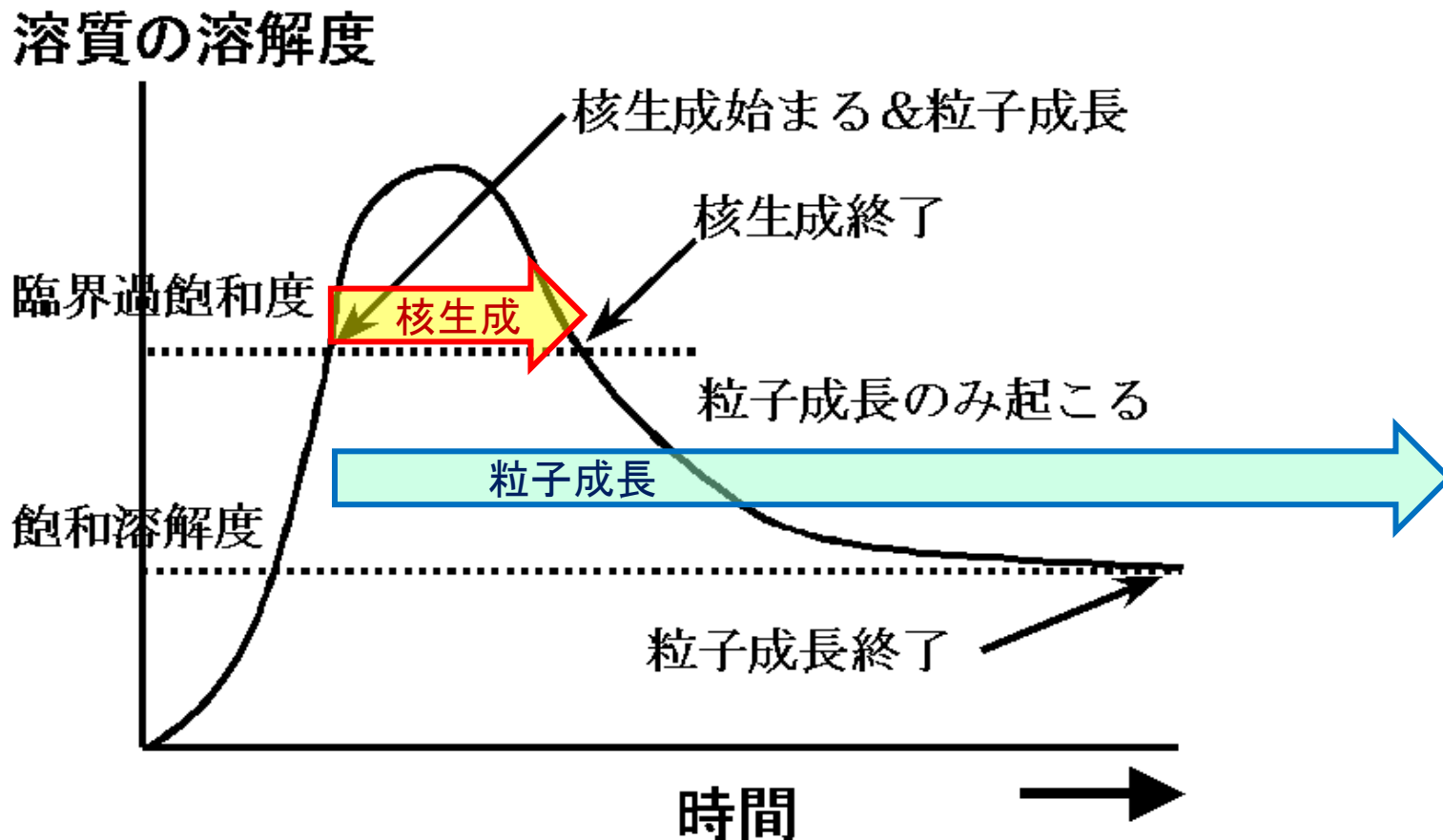
1. 核生成と粒子成長の分離
2. 粒子間凝集の防止
3. 粒子前駆体の確保

ビールの注  
ぎ方！最初  
に均一核生  
成。後は核  
生成させな  
い！

(T. Sugimoto, Adv. Colloid Interface Sci. 28, 65 (1987).)

ビールの泡  
には、ホップ  
や麦芽由来  
の界面活性  
剤が付着し、  
合一を防止

# LaMerモデル



「核生成と粒子成長の分離」

それぞれの時間の差を大きくすることで、見かけ上、分離できる。

2021/6/22

微粒子合成化学

# Gibbs-Thomson 効果

溶解度の粒径依存性に対する Gibbs-Thomson 効果は次の式で表される

$$\ln(C_r/C_\infty) = 2\gamma V_M / (rRT)$$

ここで  $C_r$  は半径  $r$  の粒子に対する平衡溶質濃度,  $C_\infty$  は無限平面に対する平衡溶質濃度 (溶解度),  $\gamma$  は表面自由エネルギー (正確にはこの固体/液体界面における界面自由エネルギー),  $V_M$  はモル体積 (物質 1 mol の示す体積, すなわちモル質量/比重),  $r$  は粒子半径,  $R$  は気体定数,  $T$  は温度

大雑把には1 $\mu$ m以下程度の微粒子系に Gibbs-Thomson 効果は表れることがわかる. なお, 1 nm では極端に大きな値になるが, そもそもこの大きさでは巨視的な熱力学をそのまま適用すること自体に問題がある.



# 安定核の大きさ

## 核生成

幼核 (embryo) 生成 → 不安定核

安定核生成 【不確定性原理的】

安定核サイズは、溶解度に依存

溶解度が大きい材料の安定核サイズは大きくなる

溶解度が小さいと、サイズは小さくなる

→ この場合、成長できないことが多い

酸化物：水溶液への溶解度大 ⇒ 安定核のサイズは大

金属：水溶液への溶解度小 ⇒ 安定核のサイズは小

# 核生成と成長の分離

## 過飽和度の制御

- 希薄系あるいはリザーバーの存在
- 均一核生成に必要な過飽和度は通常不均一核生成に比べて大きい

## 核生成期間の制御

- 核生成期を成長期に比べて格段に短くするなど

# 成長速度制御 ～2つの成長モード

## 表面反応律速成長

- 粒子表面における成長反応が律速の場合
- 時間に対して1/2乗に比例して成長する
- 成長速度が原理的に遅い⇒再核生成を引き起こす  
⇒ 単分散粒子が得られにくい

## 拡散律速成長

- 溶液から固相への拡散が律速の場合
- 時間に対して2乗に比例して成長する(放物線)
- 成長速度が原理的に早い

## 均一核生成

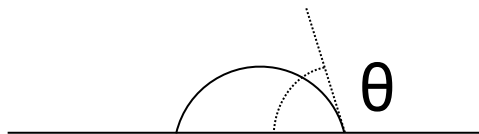
溶液中に $n$ モルの溶質が析出し半径 $r$ の結晶相(固相)が生成したとき(均一核生成)の自由エネルギー変化 $\Delta G(n)$ は

$$\Delta G(n) = 4\pi r^2 \gamma - n\Delta\mu$$

$\gamma$ は液固界面エネルギー、 $\Delta\mu$ は1 molあたりの自由エネルギー、 $\Delta\mu$ は過飽和度の関数であり過飽和度が大きくなると $\Delta\mu$ はも大きくなる。析出する結晶相を球形とすれば、結晶相のモル体積を $v$ として次のように書ける。

$$\Delta G(n) = 4\pi r^2 \gamma - (4\pi r^3 \Delta\mu)/3v$$

## 不均一核生成



溶質と平面の濡れ角を $\theta$ 、曲率半径を $r$ とすれば、析出に伴うエネルギー変化 $\Delta G'(r)$

$$\Delta G'(r) = \left\{ 4\pi r^2 \gamma - (4\pi r^3 \Delta\mu)/3v \right\} \times f(\theta)$$

$$f(\theta) = \left\{ (1 - \cos \theta)(2 - \cos \theta - \cos^2 \theta) \right\} / 4$$

$$\therefore 0 \leq f(\theta) \leq 1$$

$r$ で微分して0に等しいとし、 $\Delta G(r)$ が極大をとる $r$ の値を臨界半径(臨界曲率半径)といい $r^*$ で表す。

$$r^* = 2\gamma\nu / \Delta\mu$$

別の言い方では、安定核のサイズ。

臨界曲率半径が $r^*$ であるならば、その時の析出核の体積は、それぞれ

均一核生成  $(4\pi/3) \times (r^*)^3$

不均一核生成  $(4\pi/3) \times (r^*)^3 \times f(\theta)$

となり、常に不均一核の方が体積は小さい

均一核生成と不均一核生成のそれぞれの生成速度 $J$ は

$$J_{\text{homo}} = N_A \exp(-\Delta G(r^*)/RT)$$

$$J_{\text{hetero}} = N_C \exp(-\Delta G'(r^*)/RT)$$

均一核生成と不均一核生成のそれぞれの生成速度の比は

$$N_A \cong N_C$$

$$\therefore J_{\text{homo}} / J_{\text{hetero}} = \exp[-\Delta G(r^*)\{1 - f(\theta)\}]/RT$$

となり、常に1より小さい。すなわち、不均一核生成の方が速度論的にも有利なのである。

# 凝集防止

## 溶液条件制御

- pHや溶媒の選択など
  - 豆腐、温泉 など

## 希薄系

- 塩濃度を低くして電気二重層による静電的反発力で凝集防止
  - 海地獄やビール、日本酒など

## 保護コロイド

- 粒子表面に吸着させて凝集を防止
  - 牛乳、墨、豆腐 など、たくさんの例あり

## 粒子固定

- ゲル網などに固定化してブラウン運動を抑制
  - 豆腐、バター など

# モノマーの留保

## リザーバーの存在

- 酸化物粒子：酸化物のOは水がリザーバー。故に金属イオンの方を制御する
- 金属：金属状態は溶解度が非常に低いので成長させるための工夫が必要

## 外部からの添加

- ハロゲン化銀のようにダブルジェット法などを利用する

# ゲルゾル法

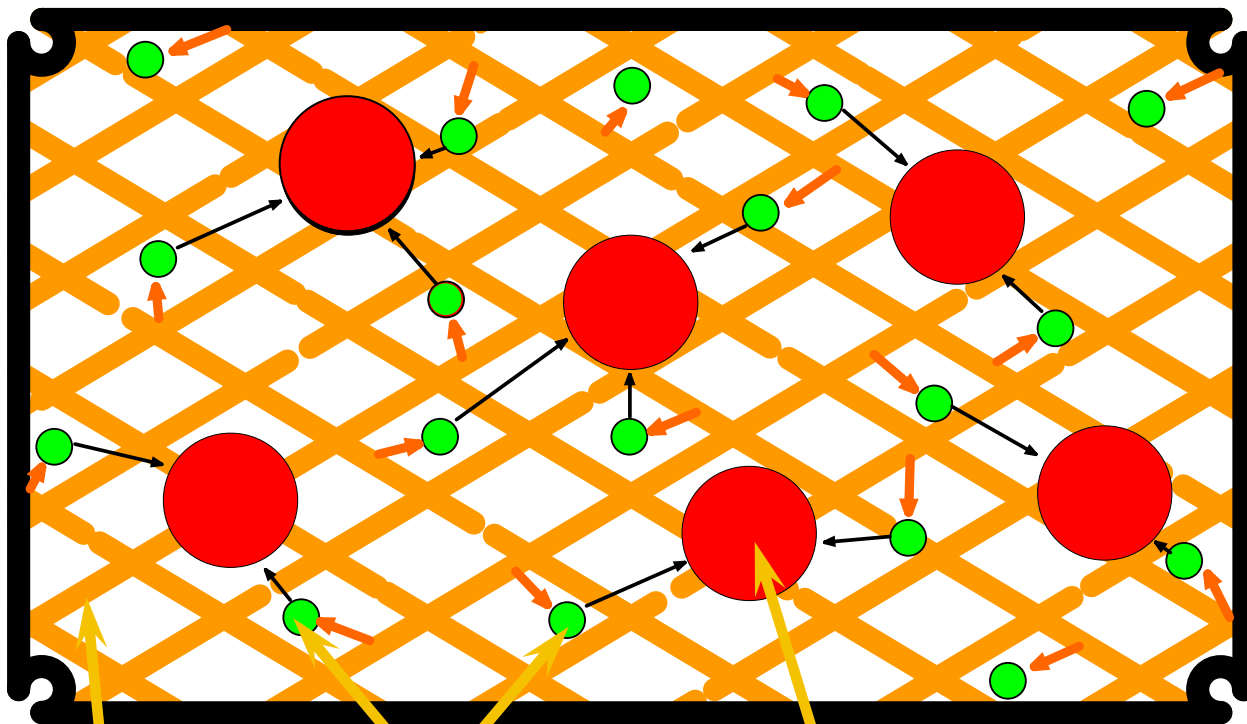
東北大学多元研における研究

杉本, 村松, 蟹江による, ユニークな単分散粒子合成法!



# ゲルゾル法の例

## ～ ヘマタイト単分散粒子合成 ～



ゲル網  
 $\beta\text{-FeOOH}$

モノマー  
直接の前駆体

成長する粒子  
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

## 凝集防止機構

ヘマタイト( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )粒子が  
 $\beta\text{-FeOOH}$ ゲル網に固定化  
される

↓  
ブラウン運動がきっかけとな  
る凝集機会が失われる

↓  
ゲル網の中で順調に成長

非晶質水酸化鉄  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

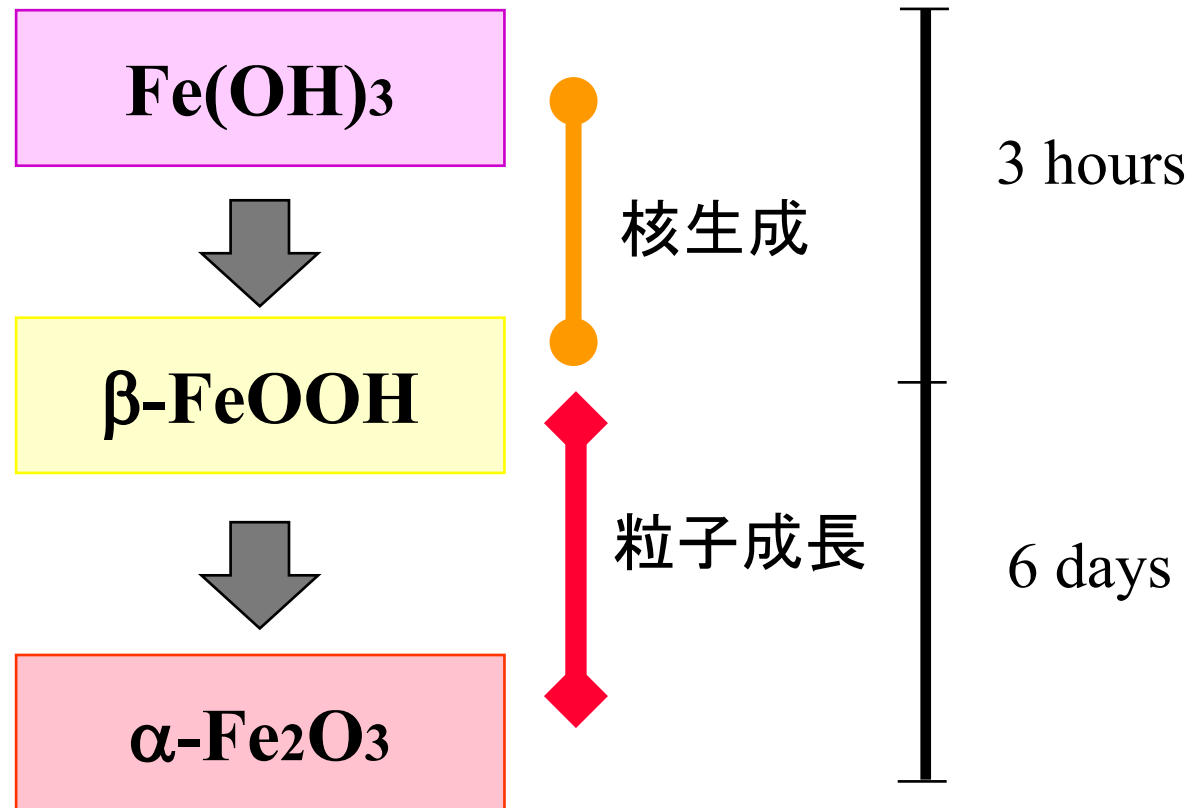
↓  
含水酸化鉄(アカガナイト)  
 $\beta\text{-FeOOH}$

↓  
 $\alpha$ 酸化鉄(ヘマタイト)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

溶解・再析出機構

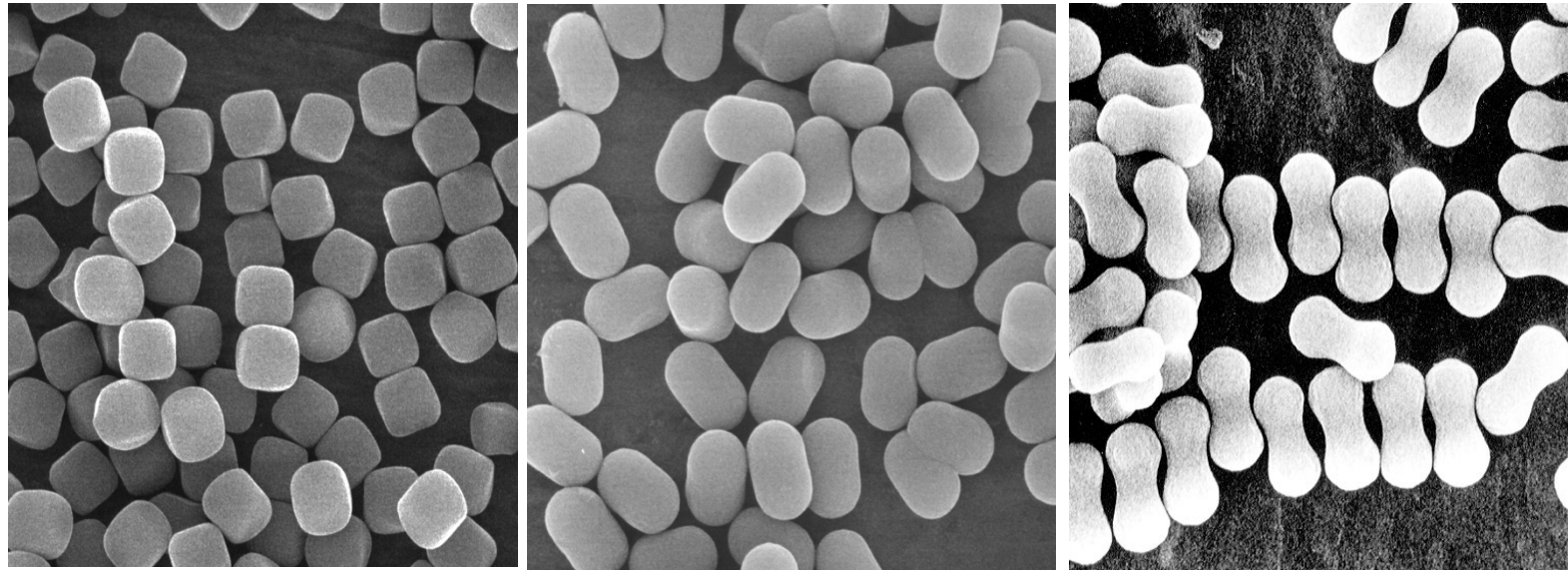
# ゲルゾル法

## 単分散ヘマトイト粒子調製



ゲルゾル法による

# 単分散ヘマタイト粒子の合成



—  
2μm

# ゲル-ゾル法の要点

ゲル-ゾル法の要点はつぎのとおりである

- 1) 固相前駆体の溶質濃度はLaMerモデルにしたがい、十分に下げ、制御できる範囲とする。
- 2) 前駆体溶質の供給源を別途用意する。
- 3) 濃厚溶液中で粒子が凝集しないようにする。

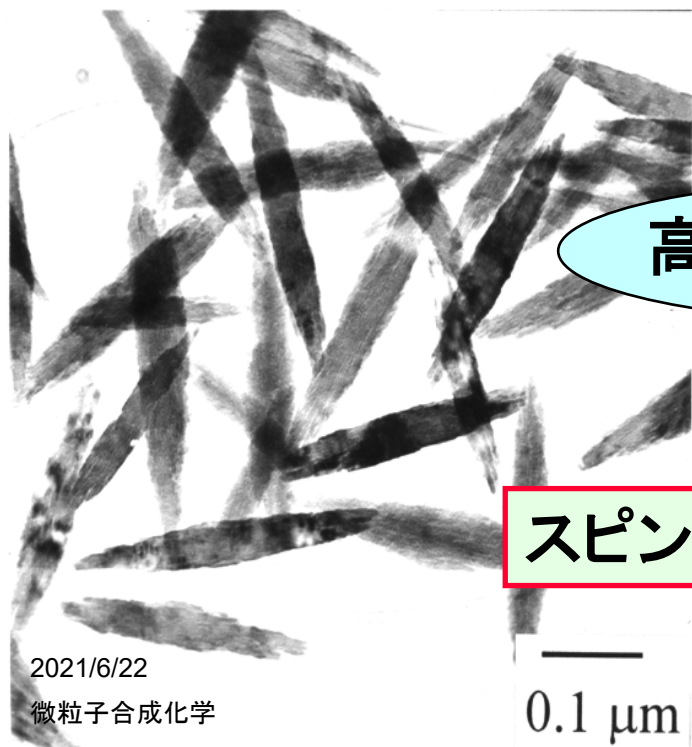
# ゲル-ゾル法によるスピンドル型 均一チタニア粒子の合成

チタンイソプロポキシド: 0.5 M  
トリエタノールアミン: 1.0 M  
(急激な加水分解の防止剤)

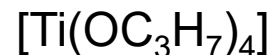
2M アンモニア水

高粘性のゲル状物質

スピンドル型均一チタニア粒子



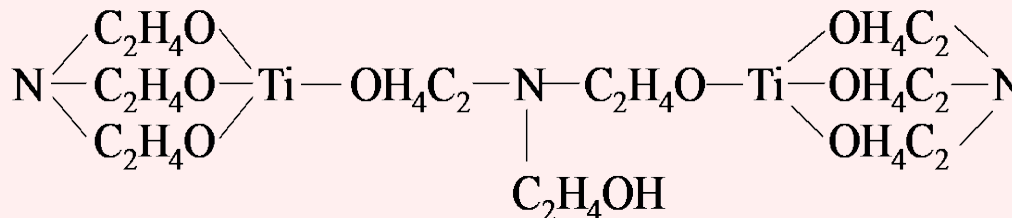
Titanium(IV) isopropoxide (TIPO)



Triethanolamine (TEOA)  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]$

TIPO:TEOA = 1:2  
( $[\text{TIPO}]_0 = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$ )

Stable complex



$\text{H}_2\text{O}$  (+ $\text{HClO}_4$  or + $\text{NaOH}$ )

Shape controller

1st aging ( $100^\circ\text{C}$ , 1 day)

$\text{Ti}(\text{OH})_4$  gel

2nd aging ( $140^\circ\text{C}$ , 3 days)

$\text{TiO}_2$  (anatase)

図9 ゲルゾル法による単分散酸化チタン(チタニア)粒子合成スキーム

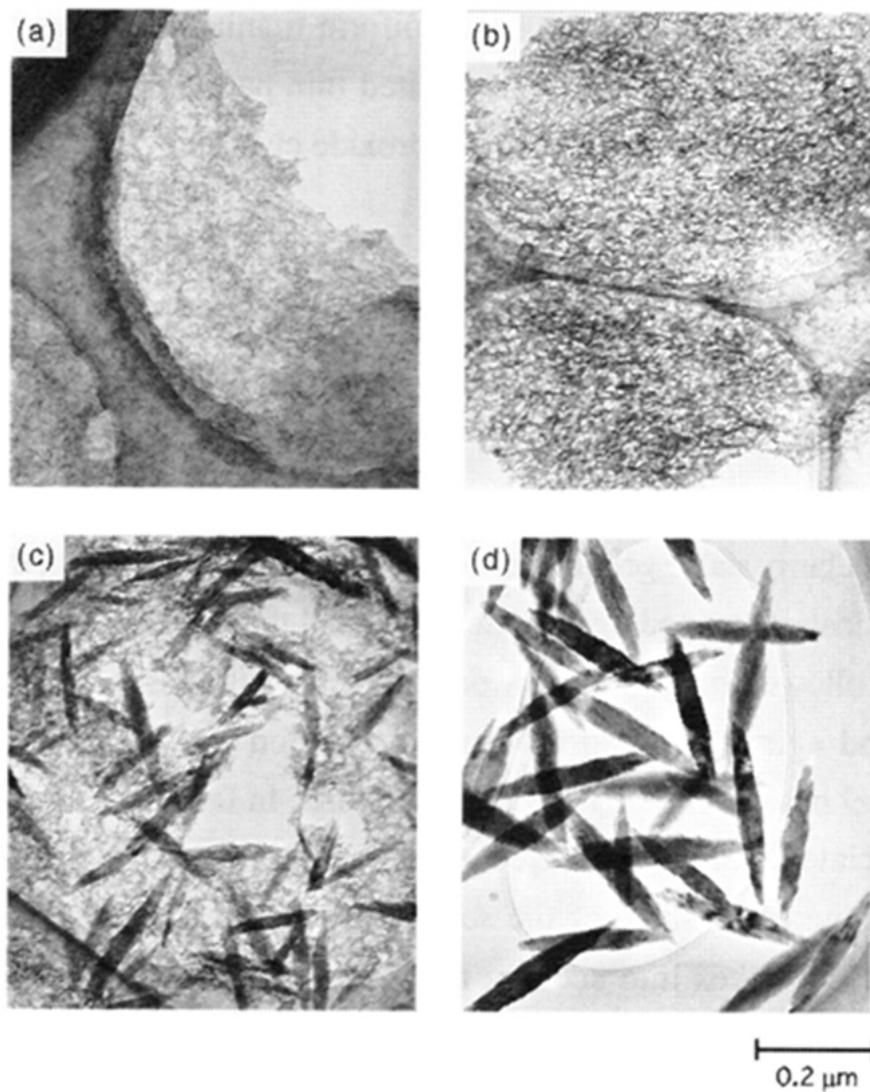
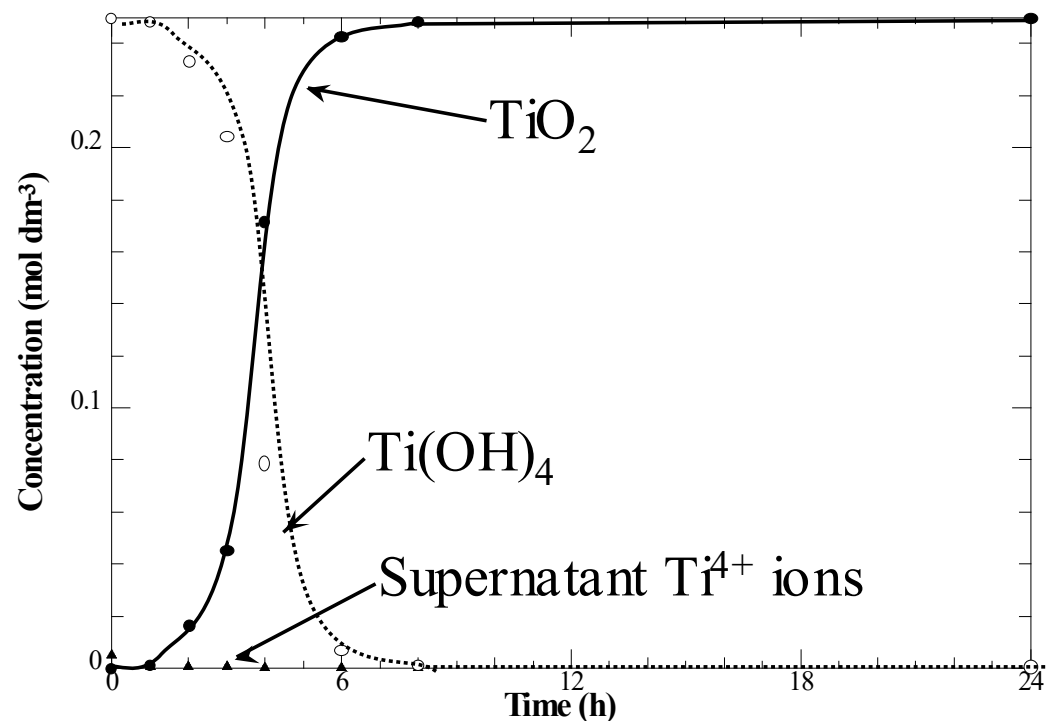


図3 スピンドルチタニア粒子合成の経時変化の様子。(a) 0, (b) 1日, (c) 2日, (d) 3日。

2

# Concentration changes of $\text{TiO}_2$ , $\text{Ti}(\text{OH})_4$ , and supernatant $\text{Ti}^{4+}$ ions during the 2nd aging (pH = 10)





# 粒子形態制御

2021/6/22

特定の結晶面に選択的に吸着

# 粒子の形態

## 平衡形と成長形

- 平衡論的制御と、速度論的制御

ほとんどの場合は成長形

一部、鉱物などで平衡形が見られる

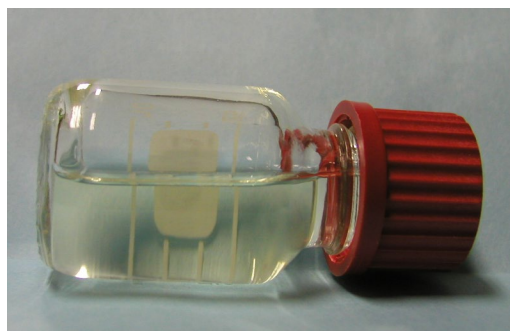
成長形は各面の法線方向への成長速度の差によって生まれる

したがって、成長速度に差をつければ粒子の形態を制御できる。

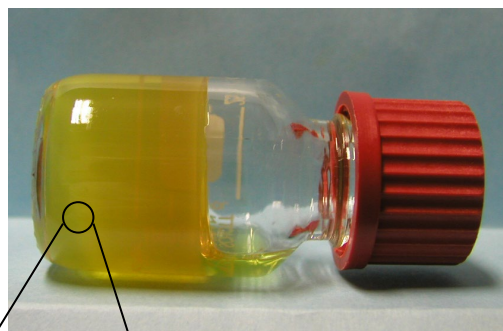
# Synthesis of Monodispersed Anisotropic $\text{TiO}_2$ Particles

**Gel-Sol Method:** Particle Preparation Technique by using **Metal Hydroxide Gels**

## Synthesis of Monodispersed Anisotropic $\text{TiO}_2$ Particles



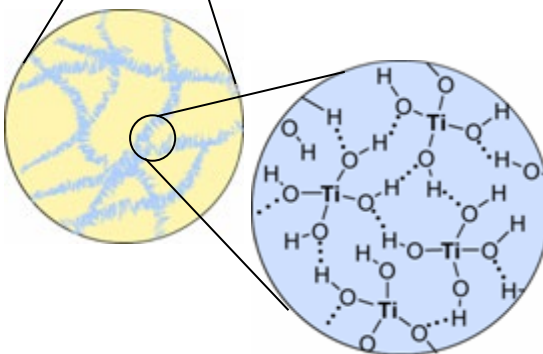
100  
°C  
24 h



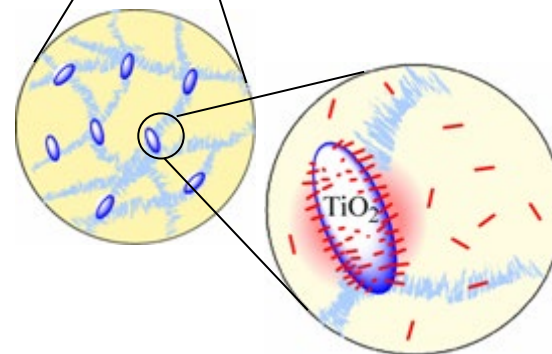
140 °C



- $\text{Ti}(\text{OPr})_4$
- Stabilizer  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3)$
- **Shape Controller**  
(Amine, Amino Acid)
- pH Controller

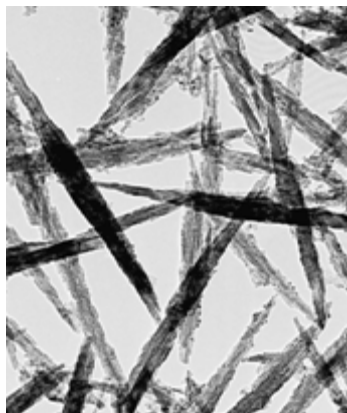


**Gel** Formation by H-Bonding Network of  $\text{Ti}(\text{OH})_4$

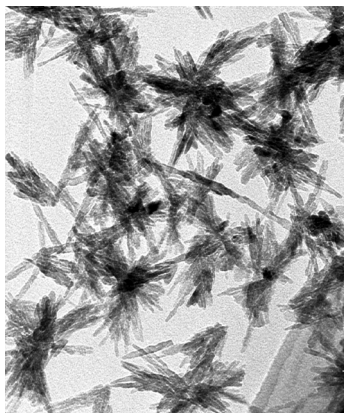


**Sol** Formation by Crystal Growth

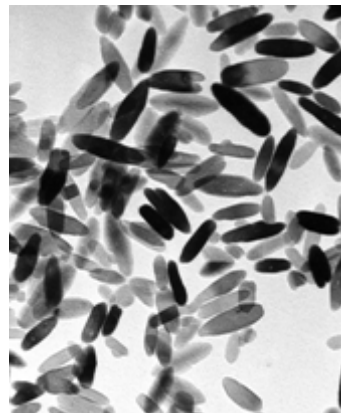
# Anisotropic TiO<sub>2</sub> Particles Obtained by the “Gel-Sol” Method



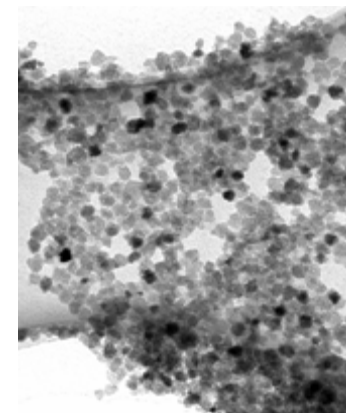
**Ethylenediamine**  
Init pH: 10.5



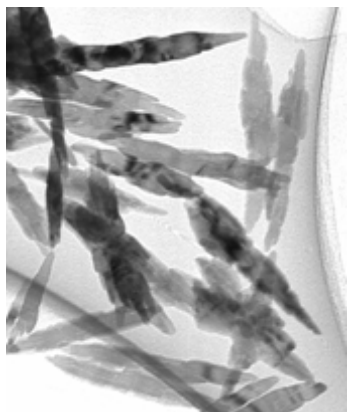
**Ethylenediamine**  
Init pH: 10.5, Seeds



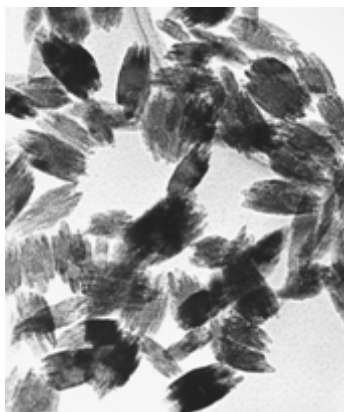
**Succinic Acid**  
Init pH: 10.5



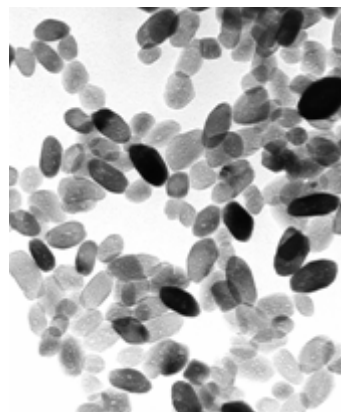
**Gluconic Acid**  
Init pH: 9.5



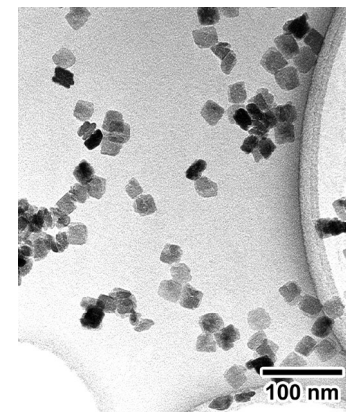
**Glutamic Acid**  
Init pH: 10.5



**Oleic Acid**  
Init pH: 11.5

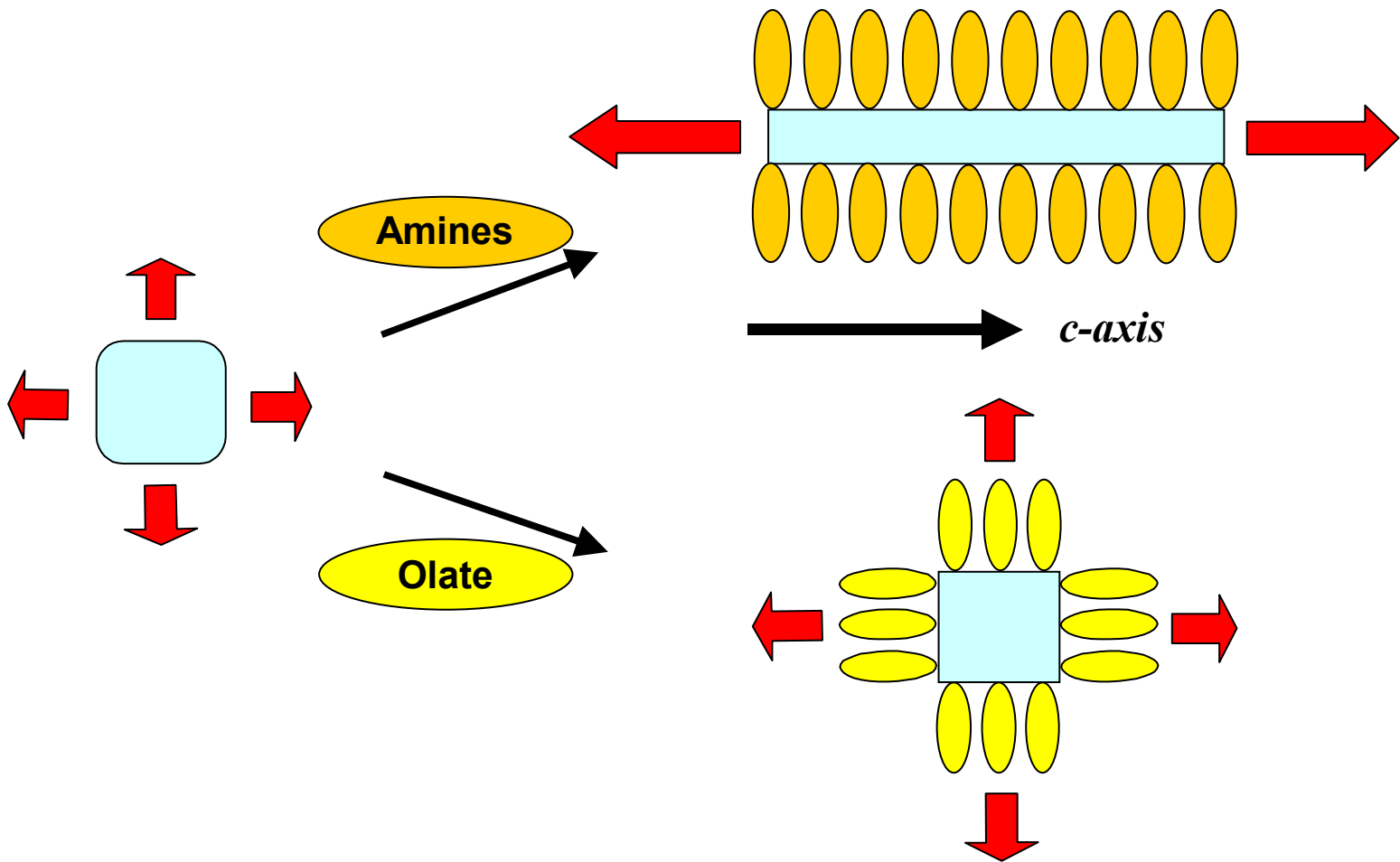


**none**  
Init pH: 10.5



**Oleic Acid**  
Init pH: 9.9

# Shape Control by Amines and Oleate

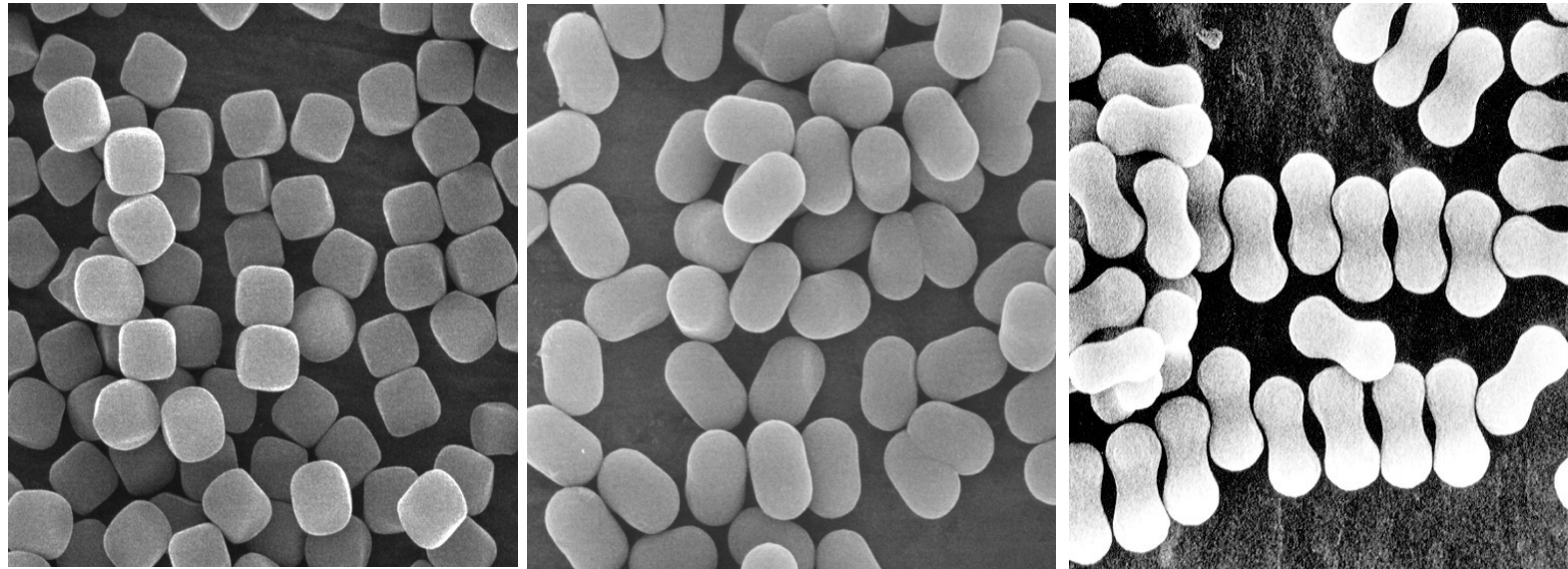


Organic Amines → Adsorb on TiO<sub>2</sub> Surfaces

→ Utilization for Organic-Inorganic Hybridization

ゲルゾル法による

# 単分散ヘマタイト粒子の合成



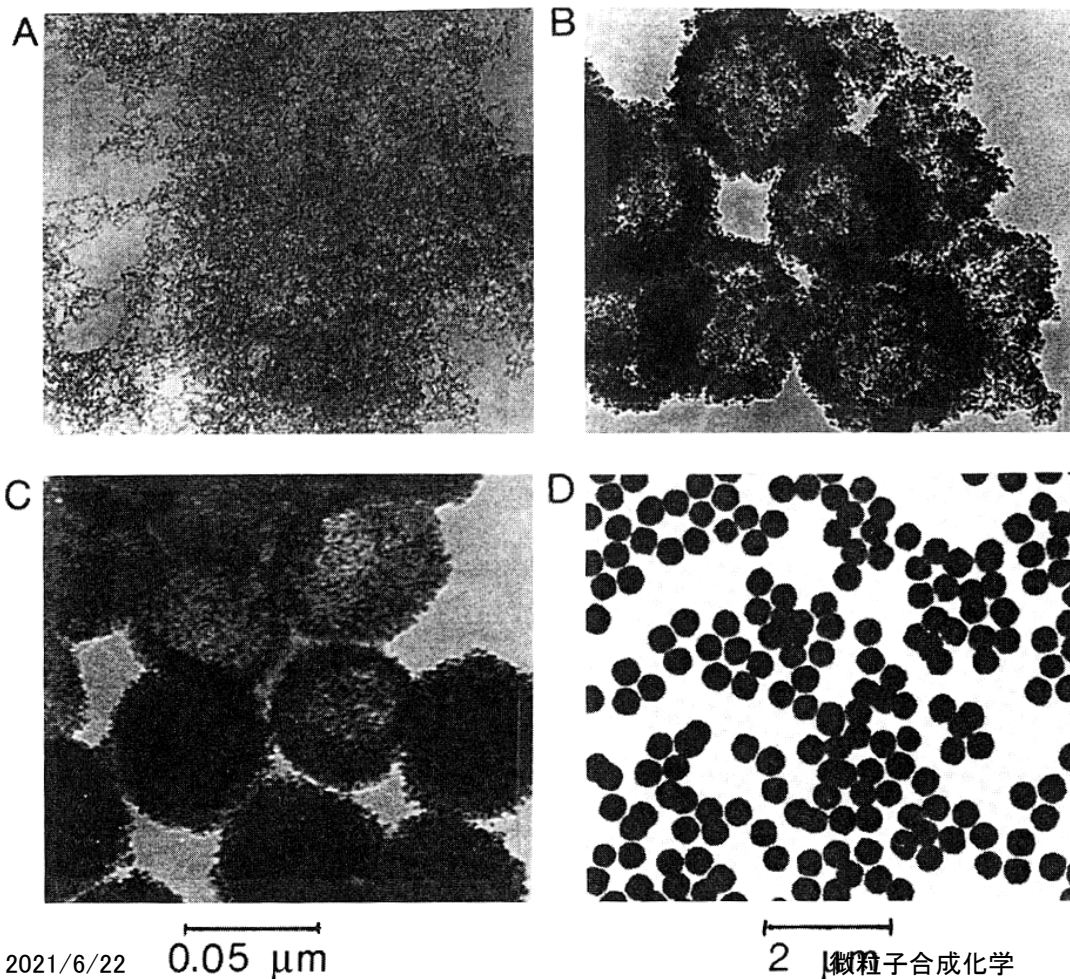
—  
2μm

# 成長機構

2021/6/22

凝集機構ではない

# CeO<sub>2</sub>粒子生成が発端



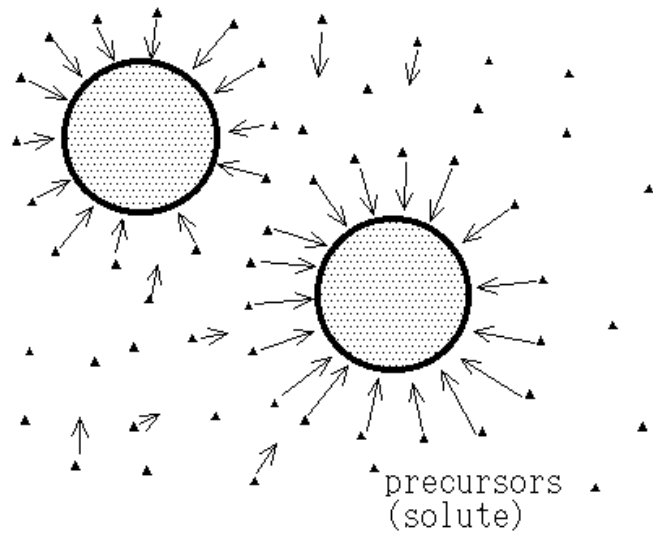
$1.0 \times 10^{-3}$  mol/l Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
 $4.0 \times 10^{-2}$  mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
90 °C

Aは数時間後、B,Cと経過している。  
Bでは一次粒子が集まって凝集体を形成しているように見える。

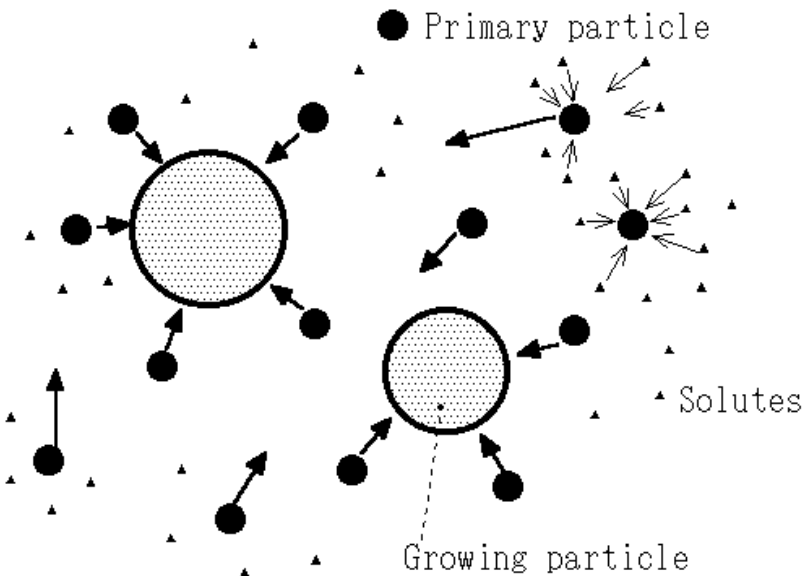


# 凝集機構との比較

溶質析出によるLaMer機構



凝集機構

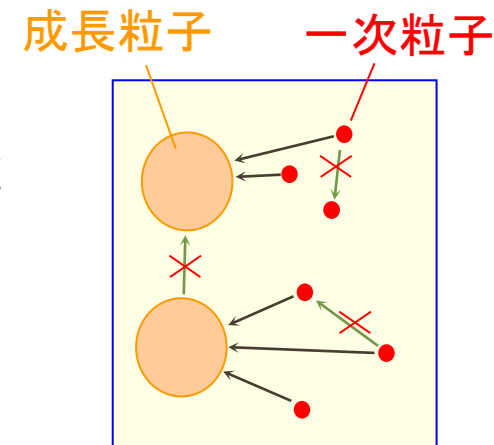


# 凝集機構の問題点

## 1. 成長する粒子に選択的に凝集？

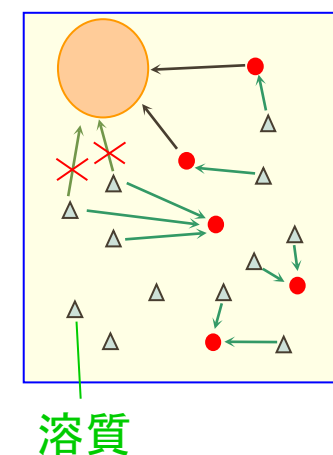
一次粒子同士、成長する粒子同士の凝集はなぜないのか？

(これらの凝集が起こると、単分散粒子は得られない)



## 2. 一次粒子の生成は溶質の析出では？

一次粒子や核が生成する機構は、溶質の析出であり、成長中一次粒子も生成しているとすると、その間は、一次粒子の生成が溶質の析出、粒子成長は凝集で、と機構が分かれて併発しているということになる。



# 希薄系へマタイト生成

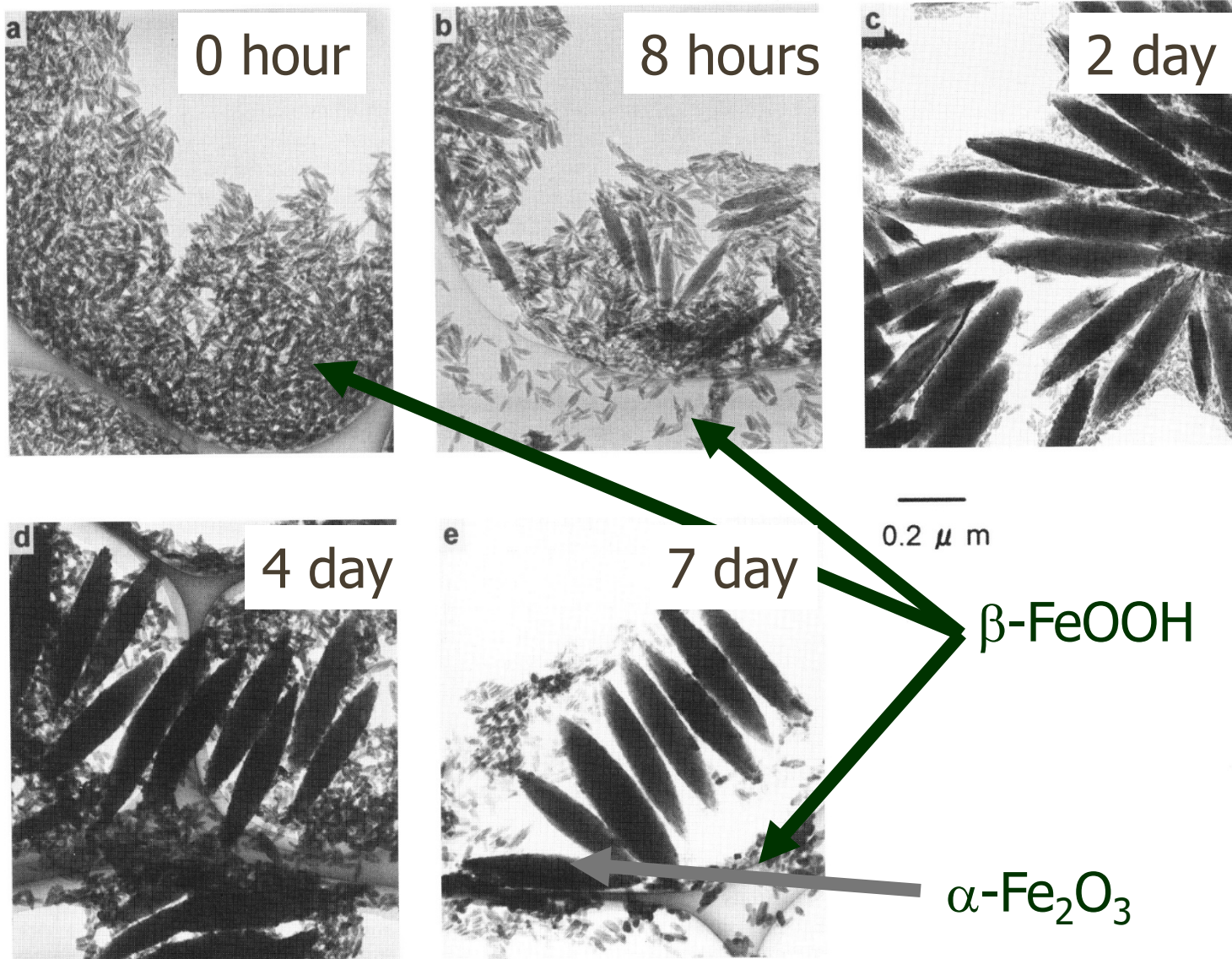
## 合成条件

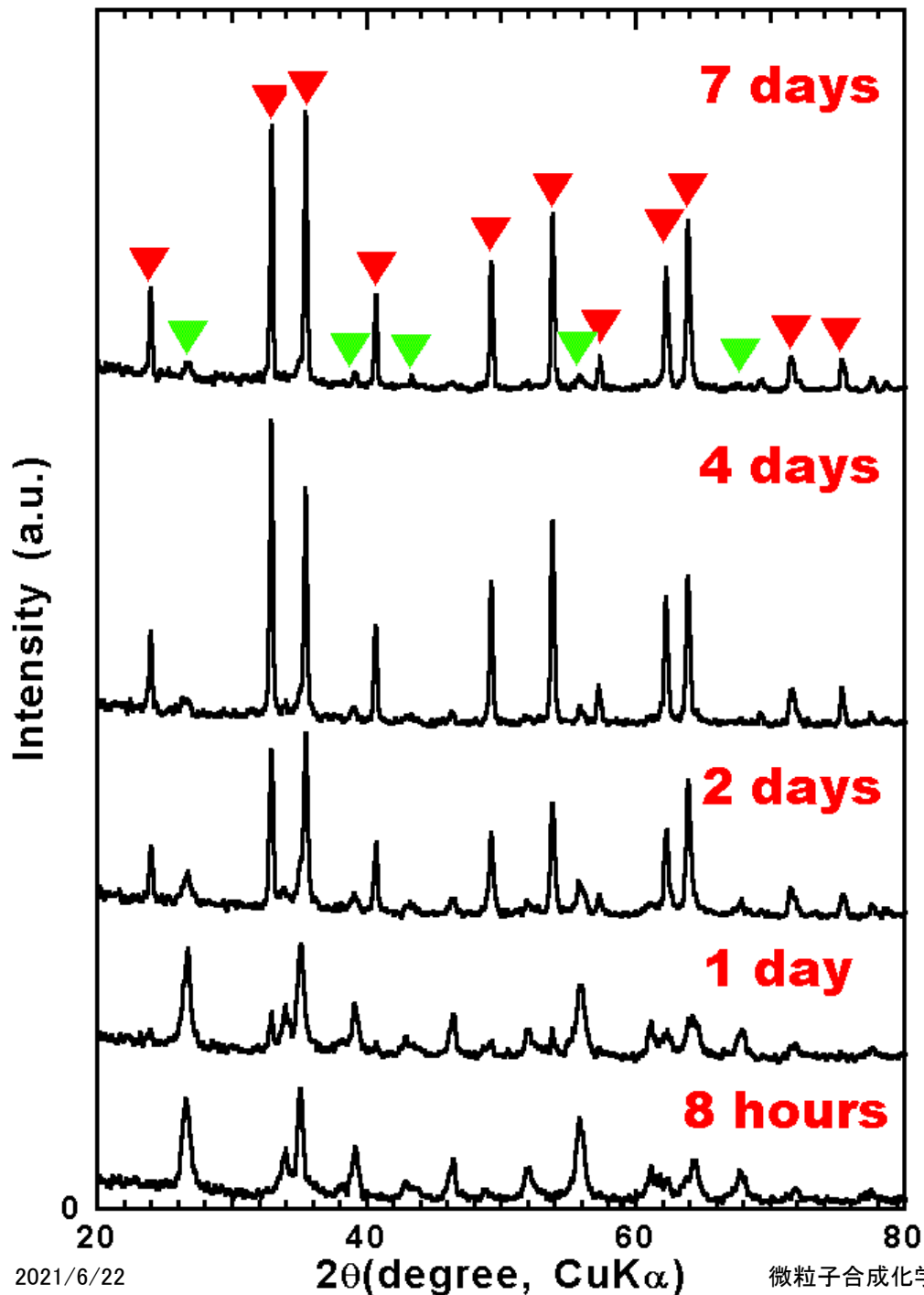
$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ FeCl}_3$  and  $4.5 \times 10^{-4} \text{ KH}_2\text{PO}_4$  at  $100 \text{ }^\circ\text{C}$

## 凝集機構の成長モデルを支持する論文多い

M. Ocana, M. Morales, and C.J. Serna: *J. Colloid Interface Sci.* 171 (1995) 85.  
M. Ocana, R. Rodriguez-Clemente, C.J. Serna: *Adv. Mater.* 7 (1995) 212.

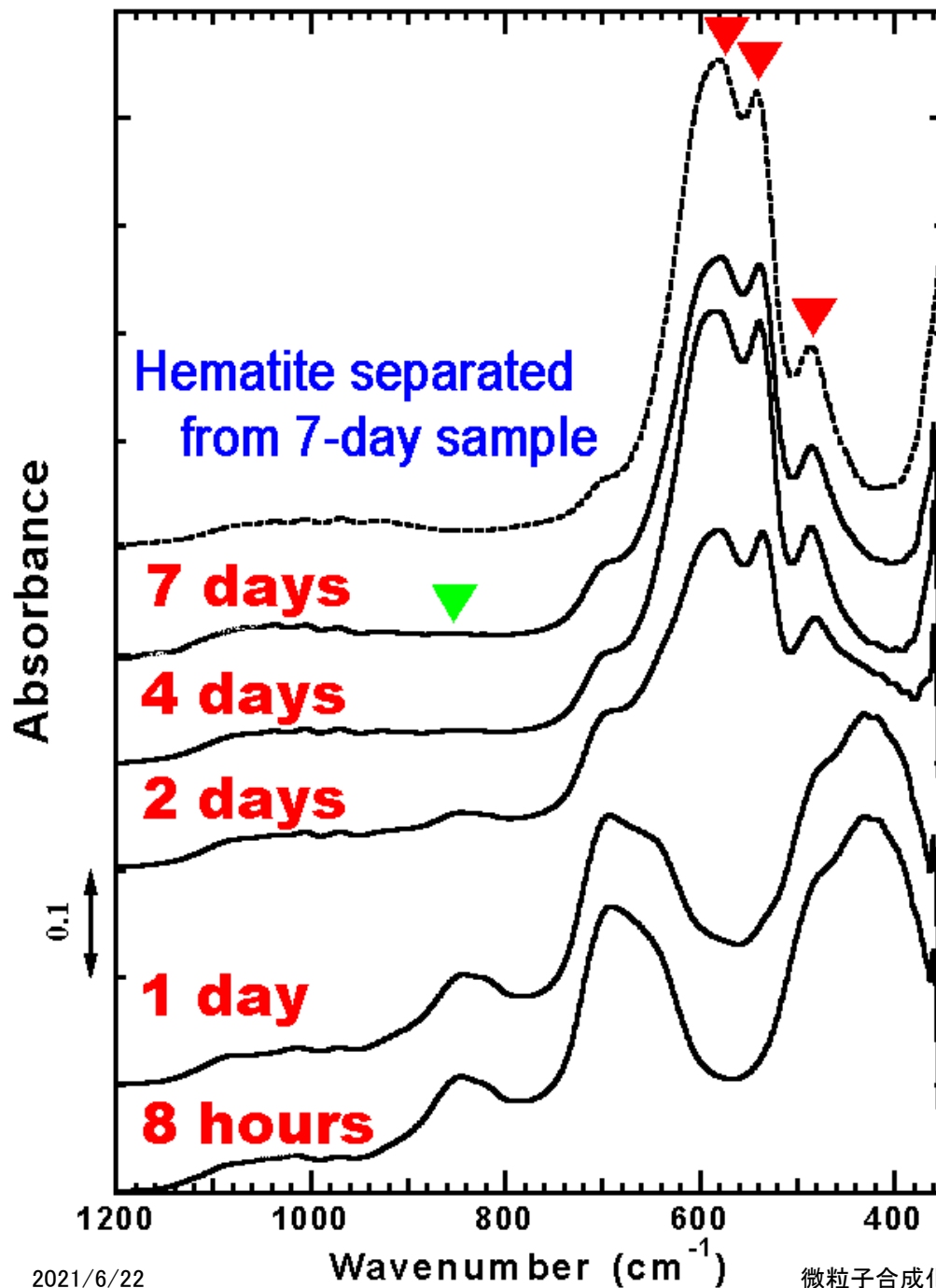
# 生成プロセス





## XRD

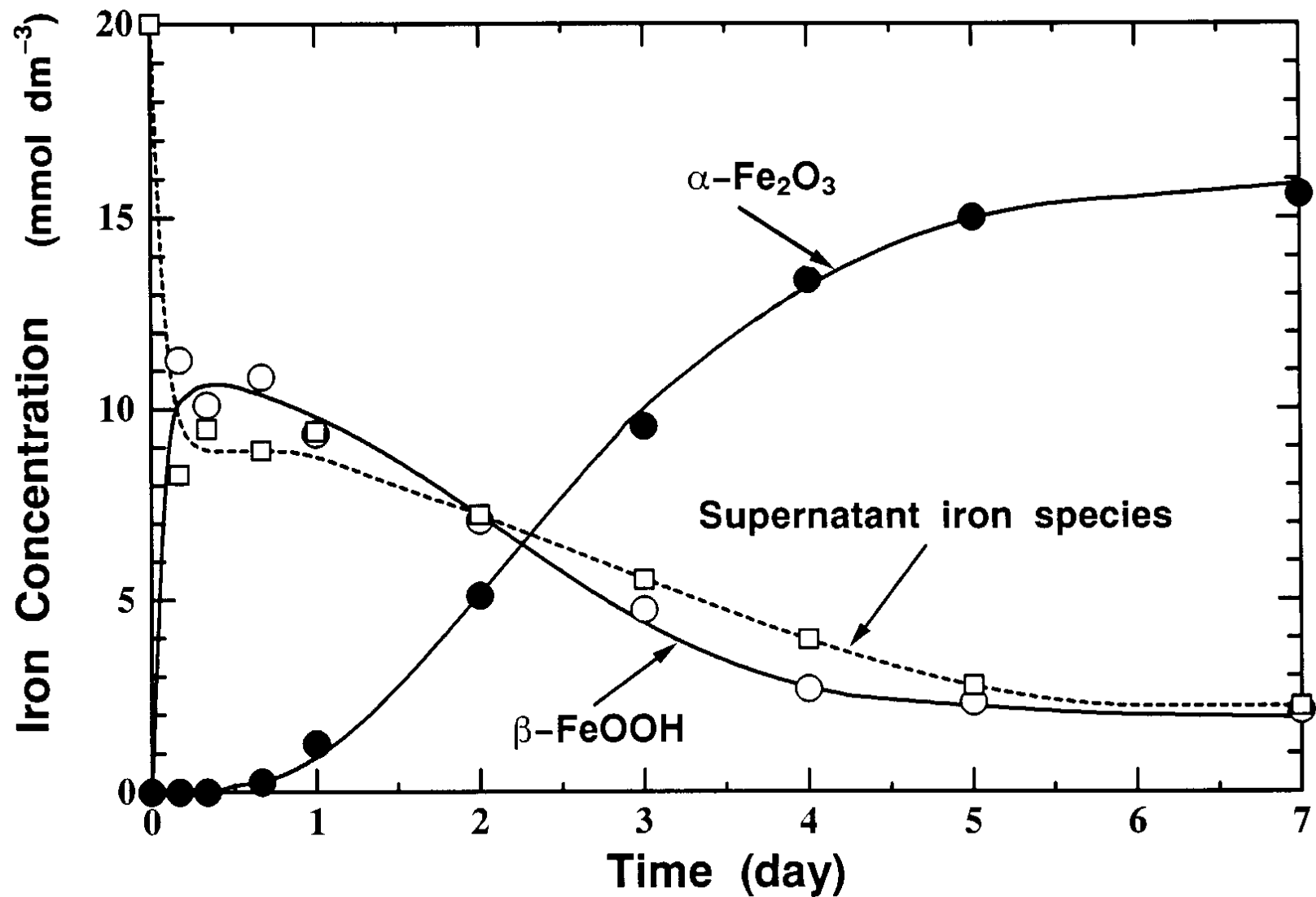
- $\beta\text{-FeOOH}$  was first formed.
- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  was formed at the expense of it.

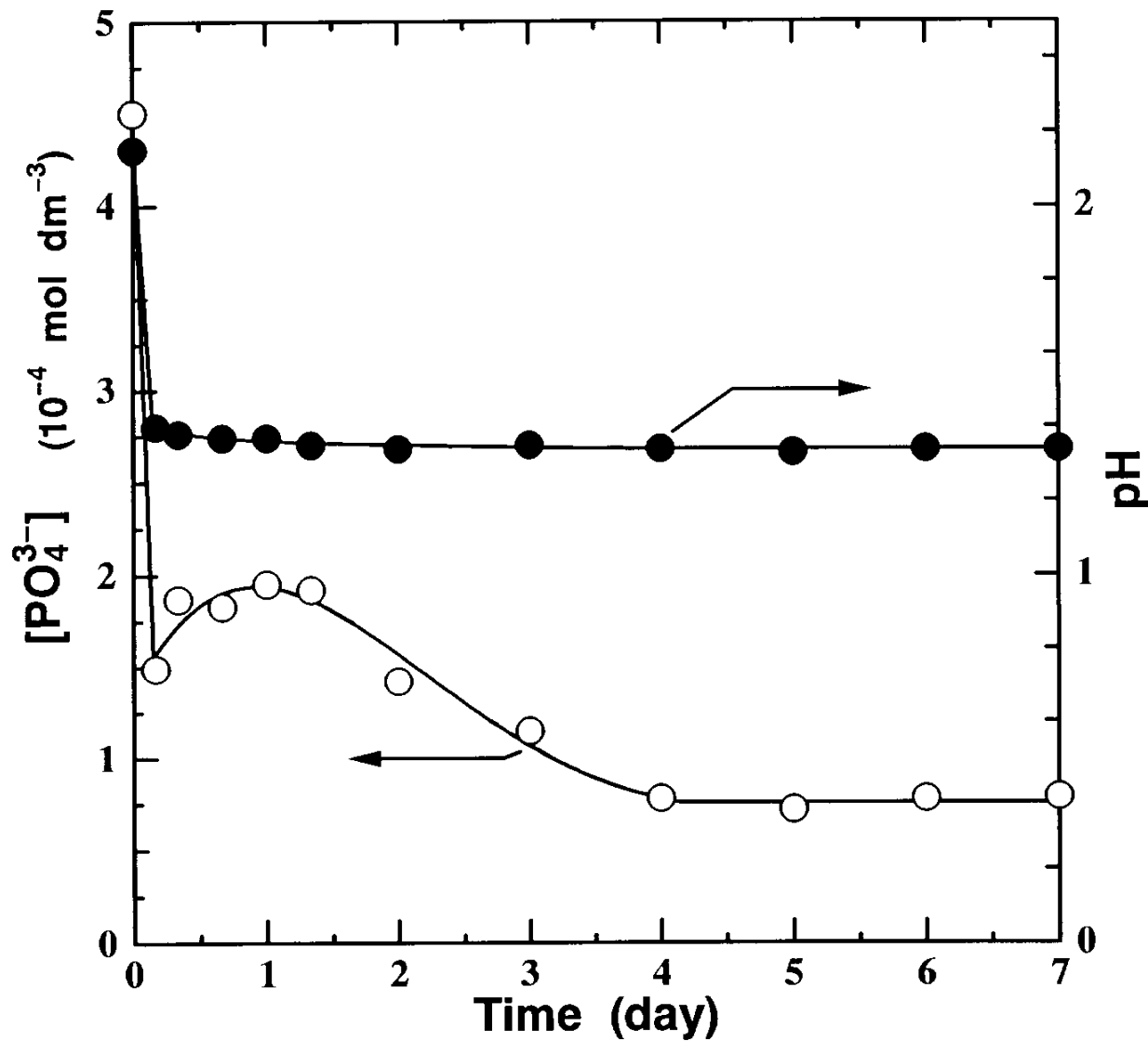


## FT-IR

- Even after 7 days,  $\beta$ -FeOOH remained.

# Solid concentration



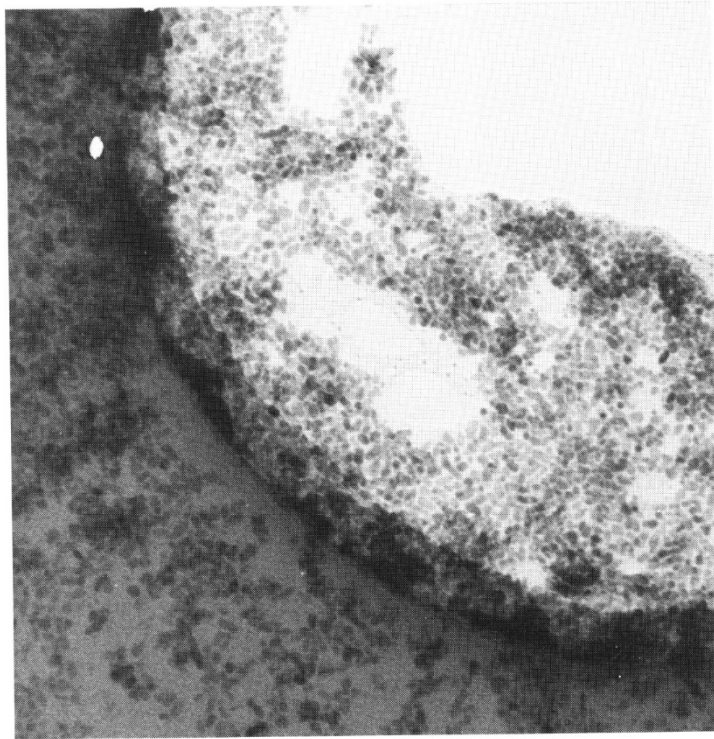


## Solution

- First, pH was rapidly decreased.
- PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> conc. was gradually decreased.



# 種添加による成長機構の解明



0.1 μm

種添加(粒子数を増やす)

[凝集機構]

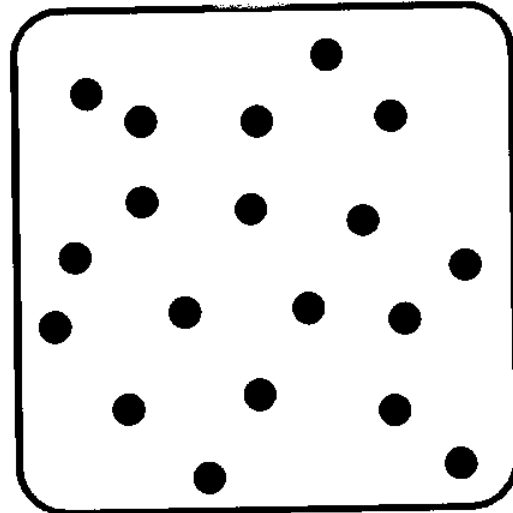
- ・凝集機構なら全体の反応速度は変化しない。
- ・なぜなら凝集機構では平衡関係にある一次粒子が粒子成長速度を担っている。

[LaMer機構]

- ・溶質の直接析出なら、種添加で全体の表面積が大きくなるので速度は速くなる。
- ・添加する種の数に粒子数は依存する。

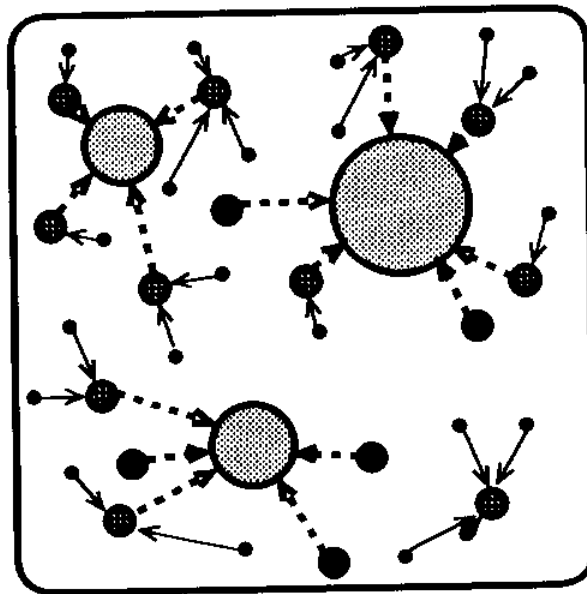
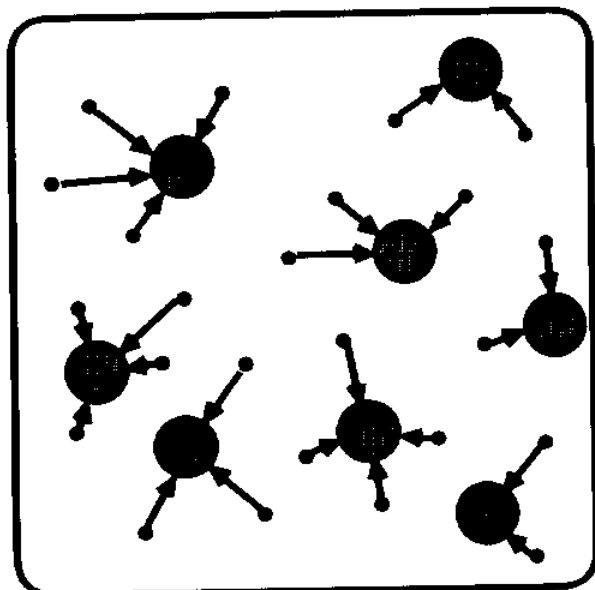
# Seeds effect

Addition of seeds (3.2 nm)



[Direct deposition of solutes]

[Aggregation of primary particles]



**Promoting growth rate**  
due to the increase in total surface area

**No effect of seeds**

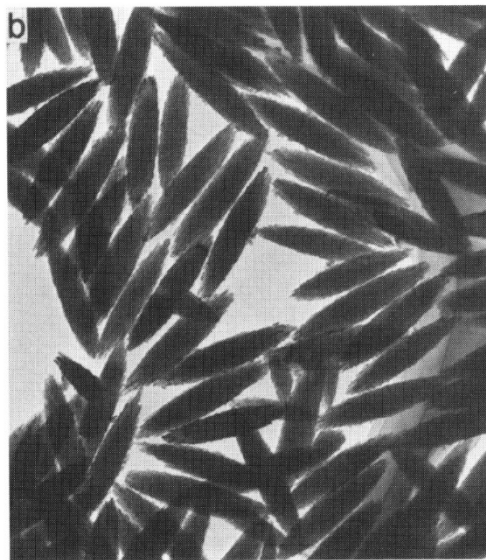
**Number: particles = seeds + nuclei**

# 種添加結果

Run 1 種なし



Run2 種量・少



Run3 種量・多



0.4  $\mu\text{m}$

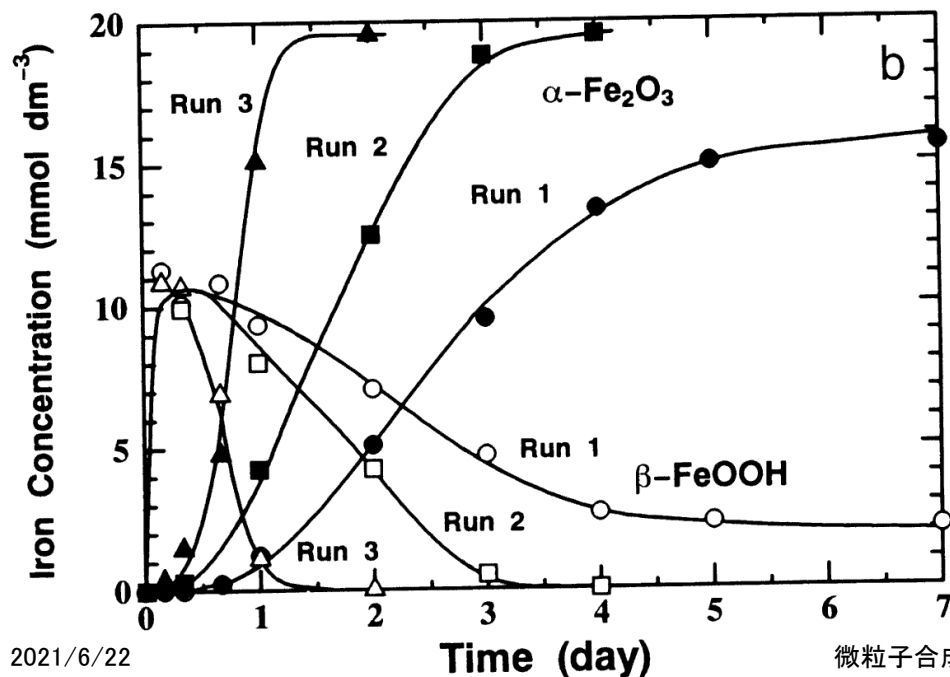
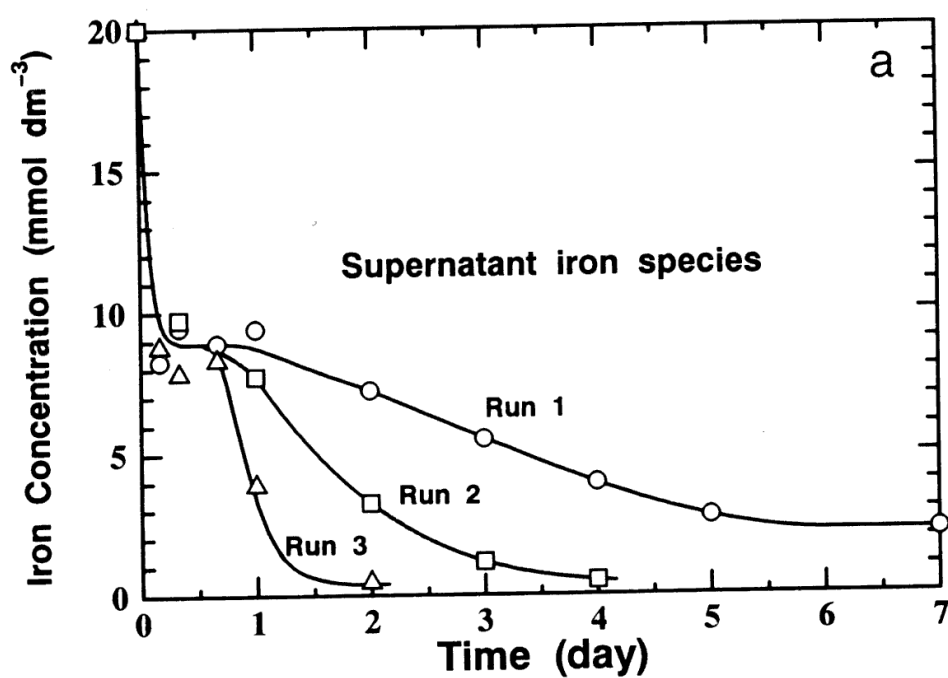
# 生成速度への効果

種添加量が増すに従い、見かけの生成速度は増大

↓  
従って、凝集機構の可能性はない。

加えて、生成物が単結晶であること、生成経路で一次粒子が観察されないこと、などが決めてとなった。

粒子成長 = 溶質の直接析出  
≠ 凝集機構



# 核数と粒子数は同じ

Run No.	Aging time (day)	Nucleus number (dm <sup>-3</sup> )			Products			
		Seeds	Spontaneous nuclei	Total	Yield (mol%)	Size (μm)	Aspect ratio	Particle number (dm <sup>-3</sup> )
Run 1 (a)	7	0	8.4x10 <sup>13</sup>	8.4x10 <sup>13</sup>	77.8	0.67	6.7	8.4x10 <sup>13</sup>
Run 2 (b)	4	2.7x10 <sup>14</sup>	8.4x10 <sup>13</sup>	3.5x10 <sup>14</sup>	94.2	0.46	6.5	2.9x10 <sup>14</sup>
Run 3 (c)	2	2.7x10 <sup>14</sup>	8.4x10 <sup>13</sup>	2.8x10 <sup>15</sup>	97.7	0.22	6.3	2.5x10 <sup>15</sup>

# CuO合成

- 濃厚系と希薄系の比較
- どちらも同じ生成経路



- 凝集機構ではなく、溶質からの直接析出

## ゲルゾル法の応用：

濃厚系における単分散CuO粒子の合成

## 粒子成長機構の解明：

希薄系、濃厚系を問わず、統一的な粒子成長機構がある



凝集機構か、溶質析出によるLaMer機構か  
経時変化観察や種添加効果で解明

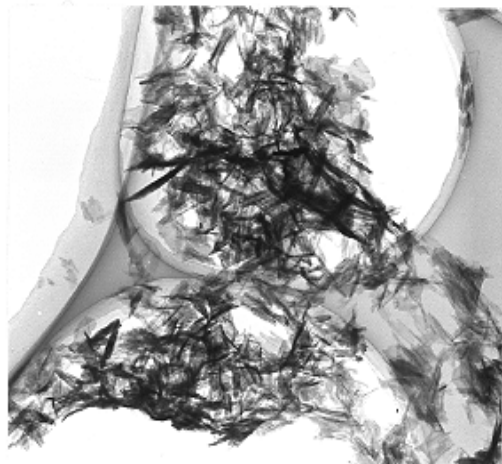
Matijevićらはダブルジェット法を用いた希薄溶液系において木の葉状の単分散CuO粒子の合成を行い、その生成機構はCuOの一次粒子の凝集によるものであるとした。

Lee, S.H., Her, Y.S., and Matijević E., J. Colloid Interface Sci. 186, 193 (1997)

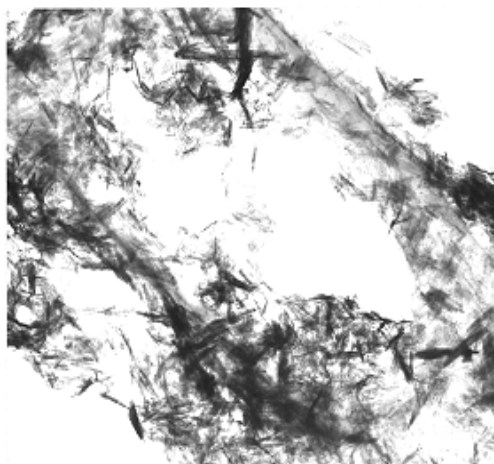
# 濃厚ゲルゾル法

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ :  $0.20 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{NaOH}$ :  $0.40 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $40^\circ\text{C}$

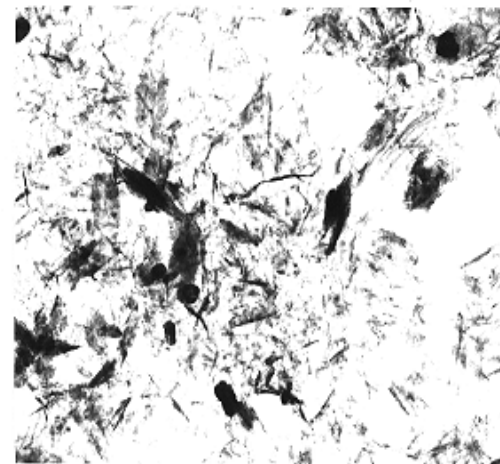
1 min



12 min



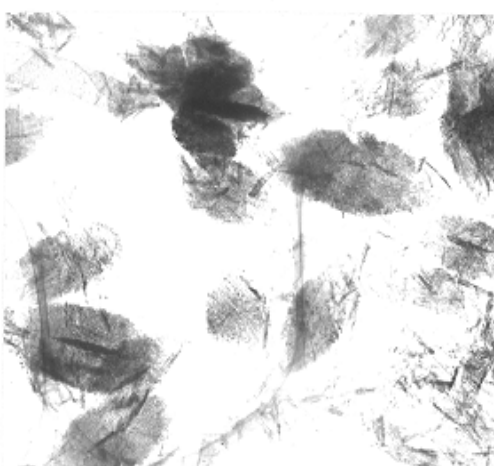
30 min



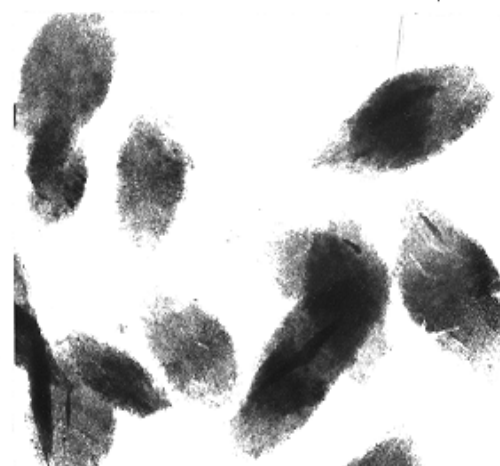
1 h



2 h



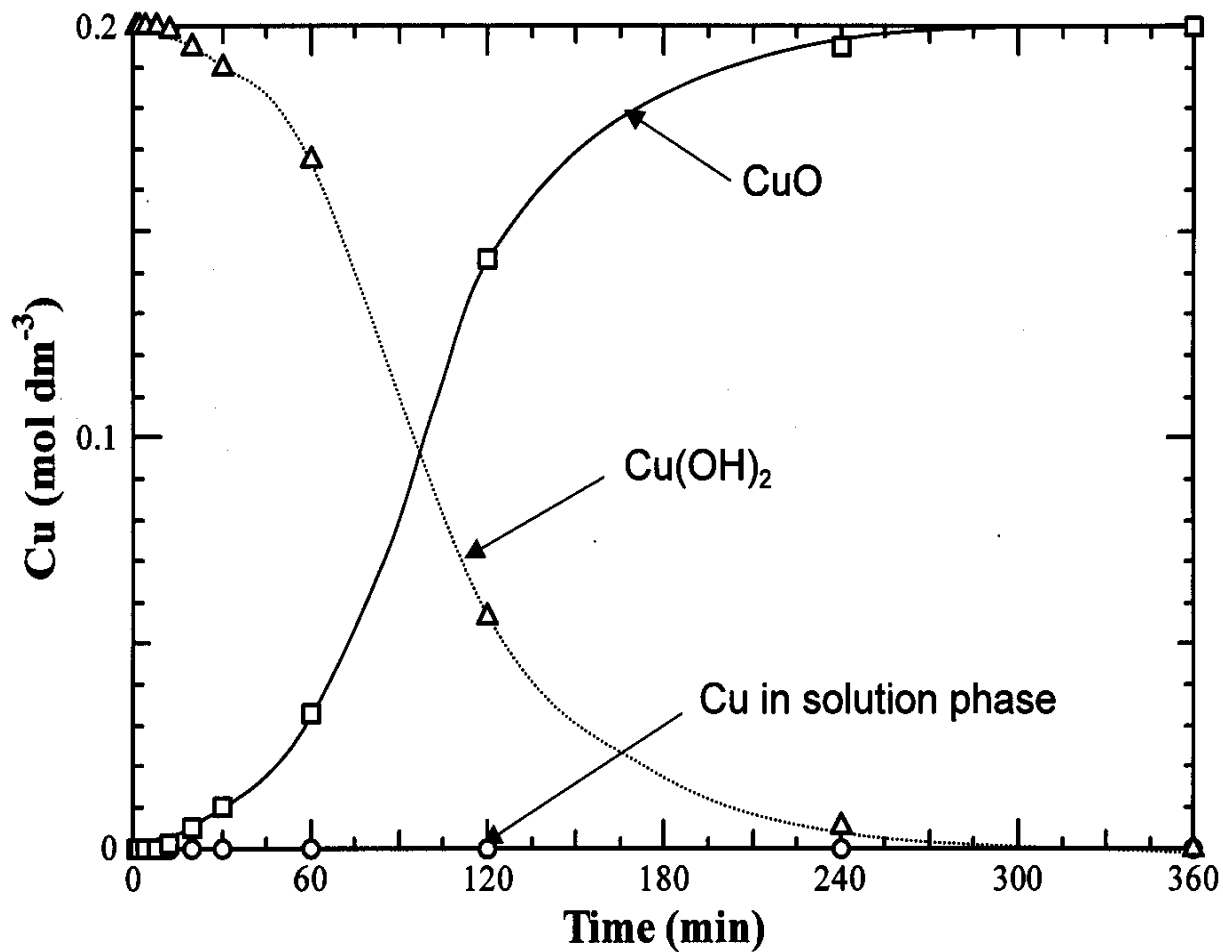
6 h





# 濃厚ゲルゾル法

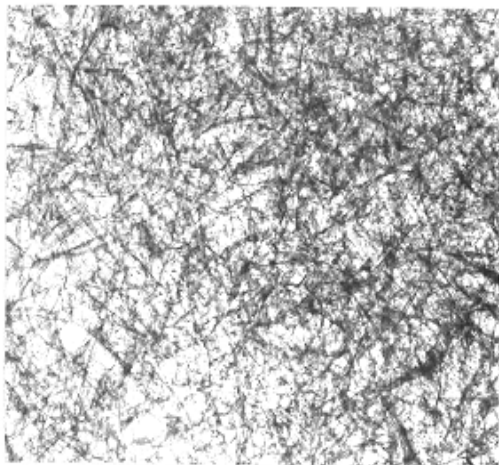
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ : 0.20 mol dm<sup>-3</sup>, NaOH: 0.40 mol dm<sup>-3</sup>, 40°C



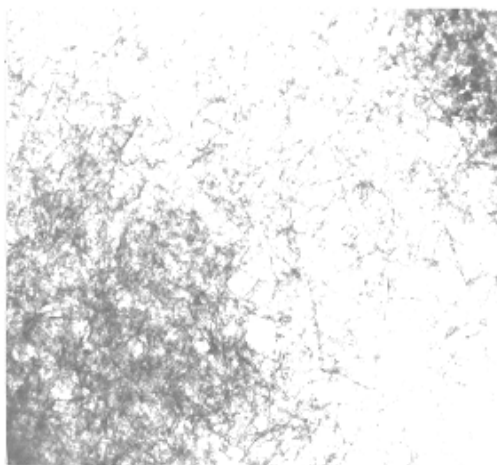
# 希薄系

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ :  $0.0143 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $\text{NaOH}$ :  $0.0286 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $40^\circ\text{C}$

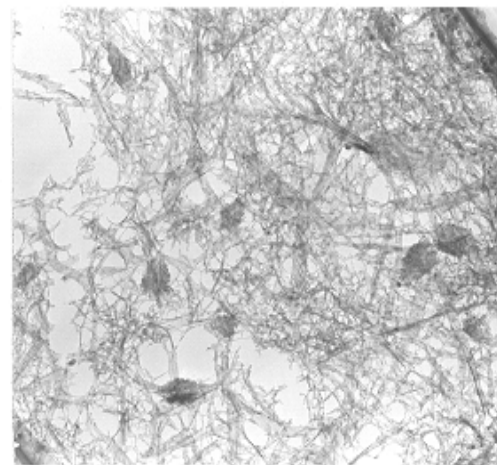
1 min



4 min



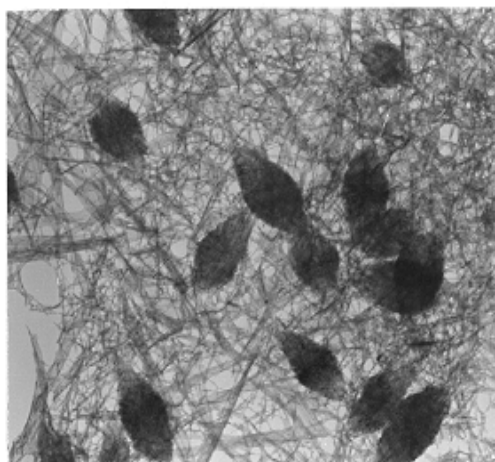
10 min



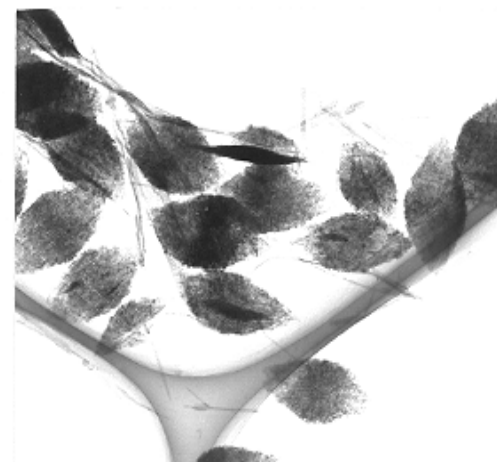
20 min



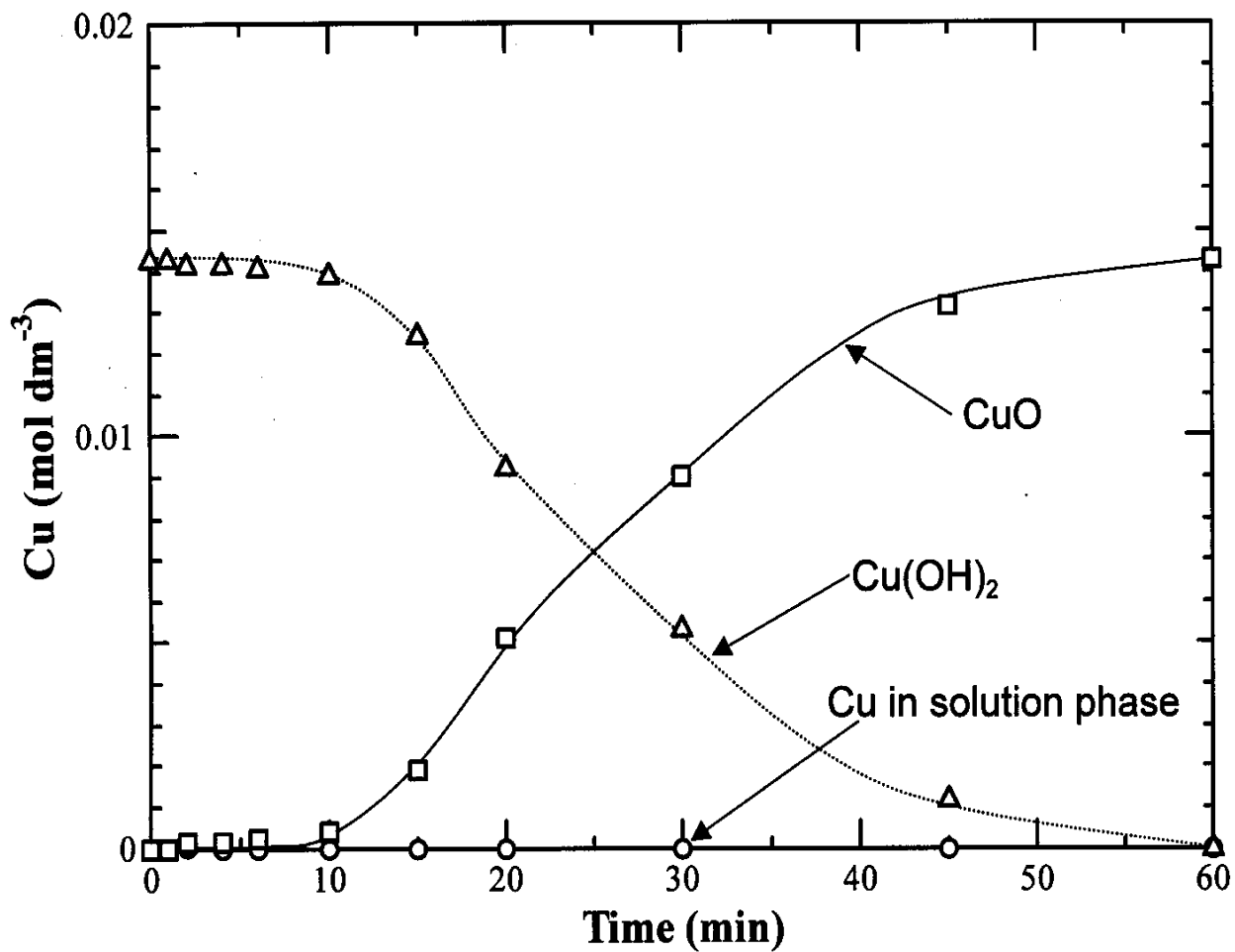
30 min



1 h



1  $\mu\text{m}$



## 濃厚ゲルゾル法

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.20 mol dm<sup>-3</sup>

NaOH  
0.40 mol dm<sup>-3</sup>

Aging (40°C, 6時間)

## 希薄系

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.0143 mol dm<sup>-3</sup>

NaOH  
0.0286 mol dm<sup>-3</sup>

Aging (40°C, 1時間)

各濃度は混合後の濃度

木の葉状の単分散CuO粒子

# ヘマタイト

2021/6/22

サイズと形態、内部構造の系統的制御

# ゲルゾル法合成

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  or  
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$   
形態制御剤添加



混合時の温度を変化させると、  
溶液の過飽和状態が変わり、  
ヘマタイト粒子の生成核数が変化する



$100^\circ\text{C}$  密閉容器

ここでシーズ(種)を入れて、  
シーズ成長法により、  
サイズ制御を行う



中間生成物

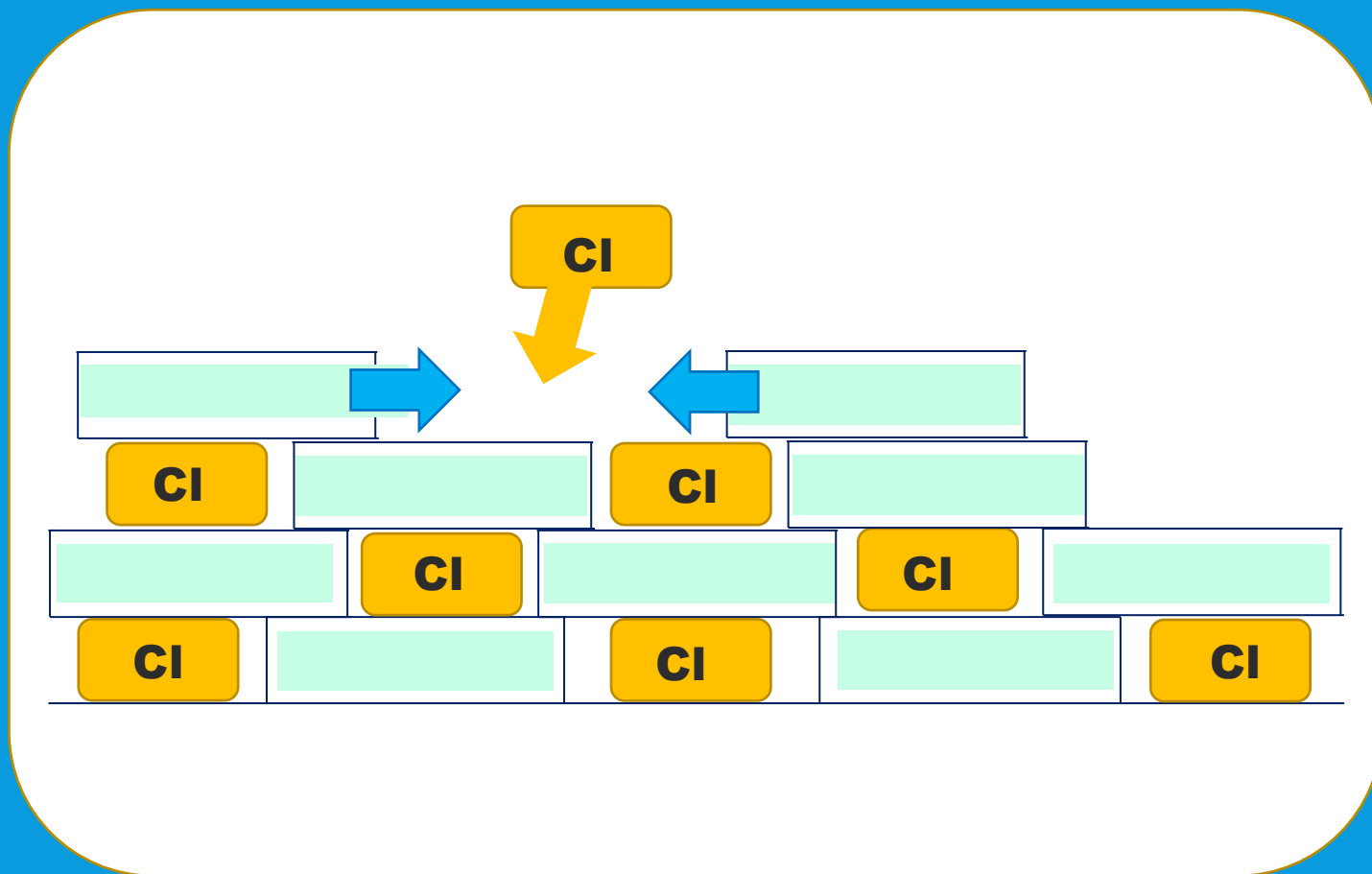
$100^\circ\text{C}$  密閉容器

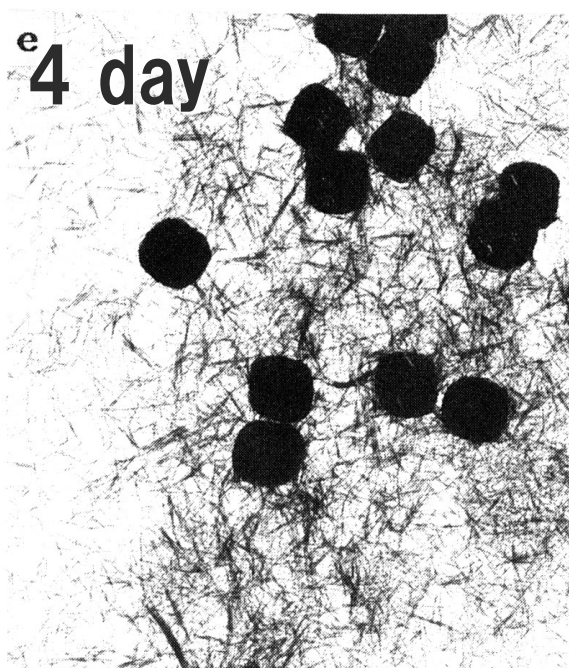
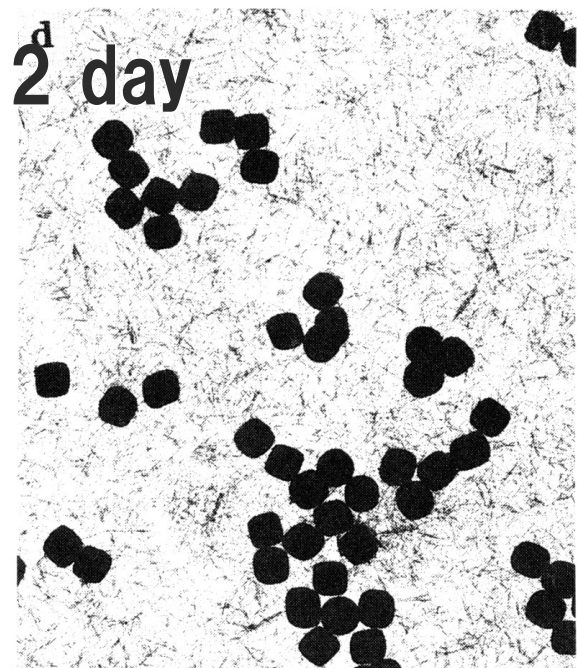
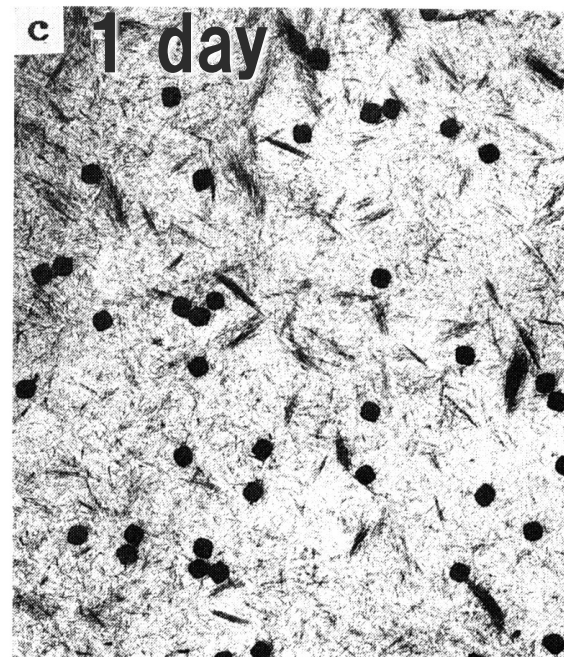
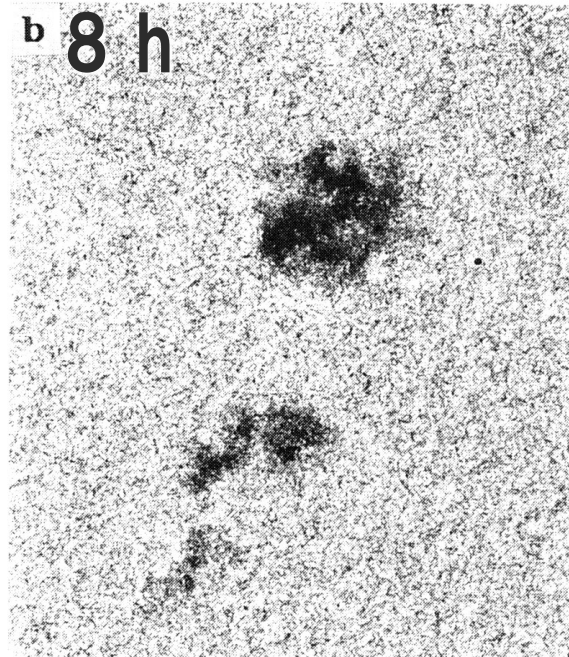
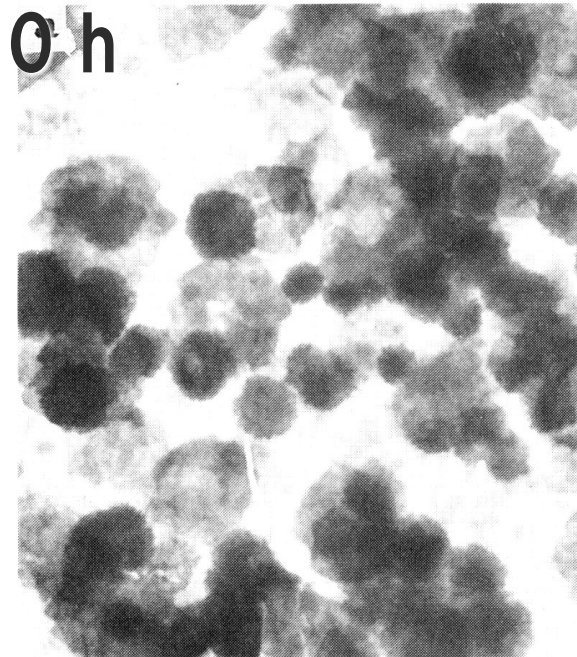


Clが粒子  
成長中の  
結晶化を  
阻害する  
ことから、  
ここで、  
脱Cl処理  
をすると、  
結晶性が  
高くなる

非常に粘性の高い  
水酸化第二鉄ゲルと、  
中間生成物のアカガナイト  
が、粒子を凝集から守る

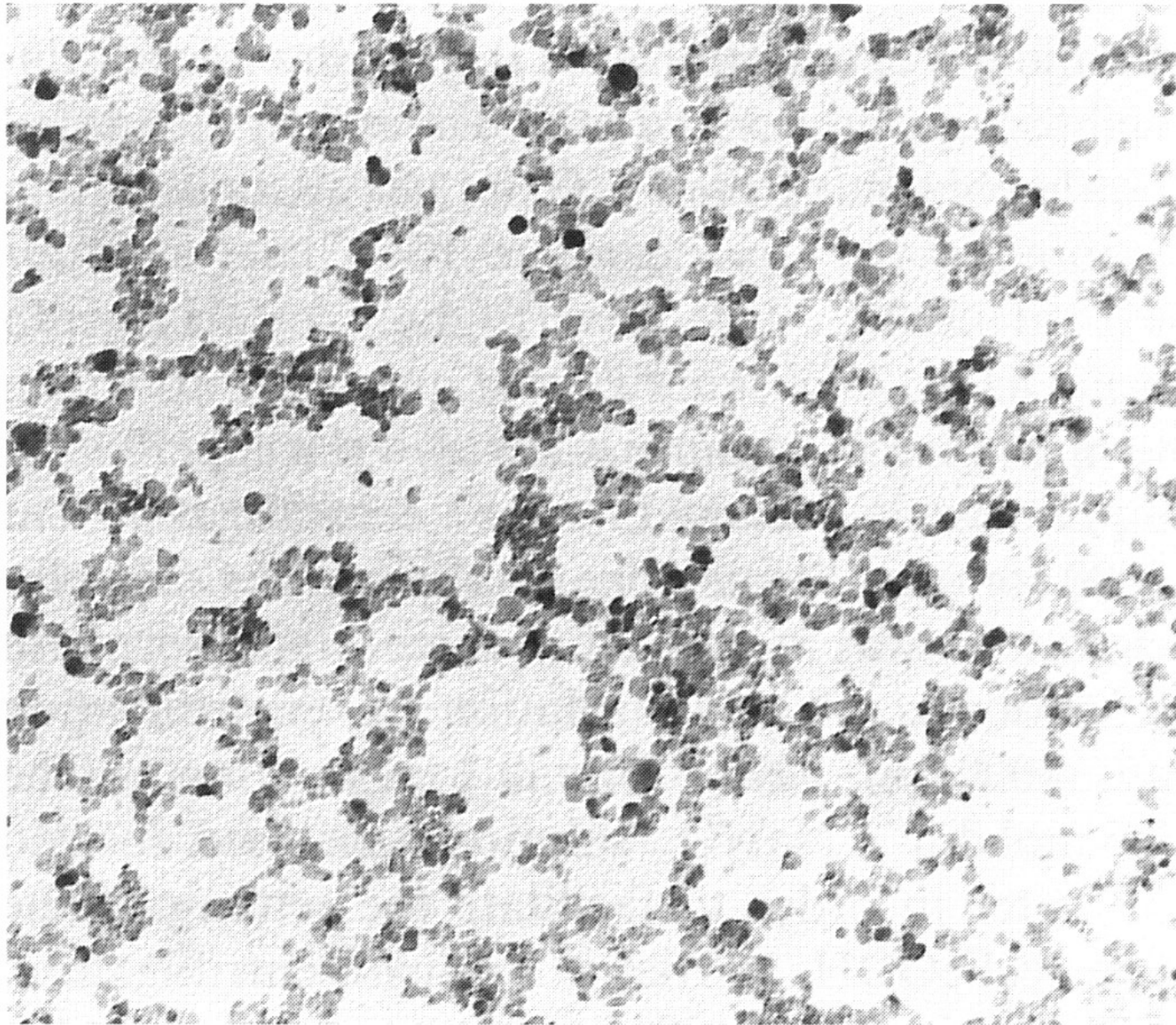
# 塩素Clによる結晶化妨害





2  $\mu$  m

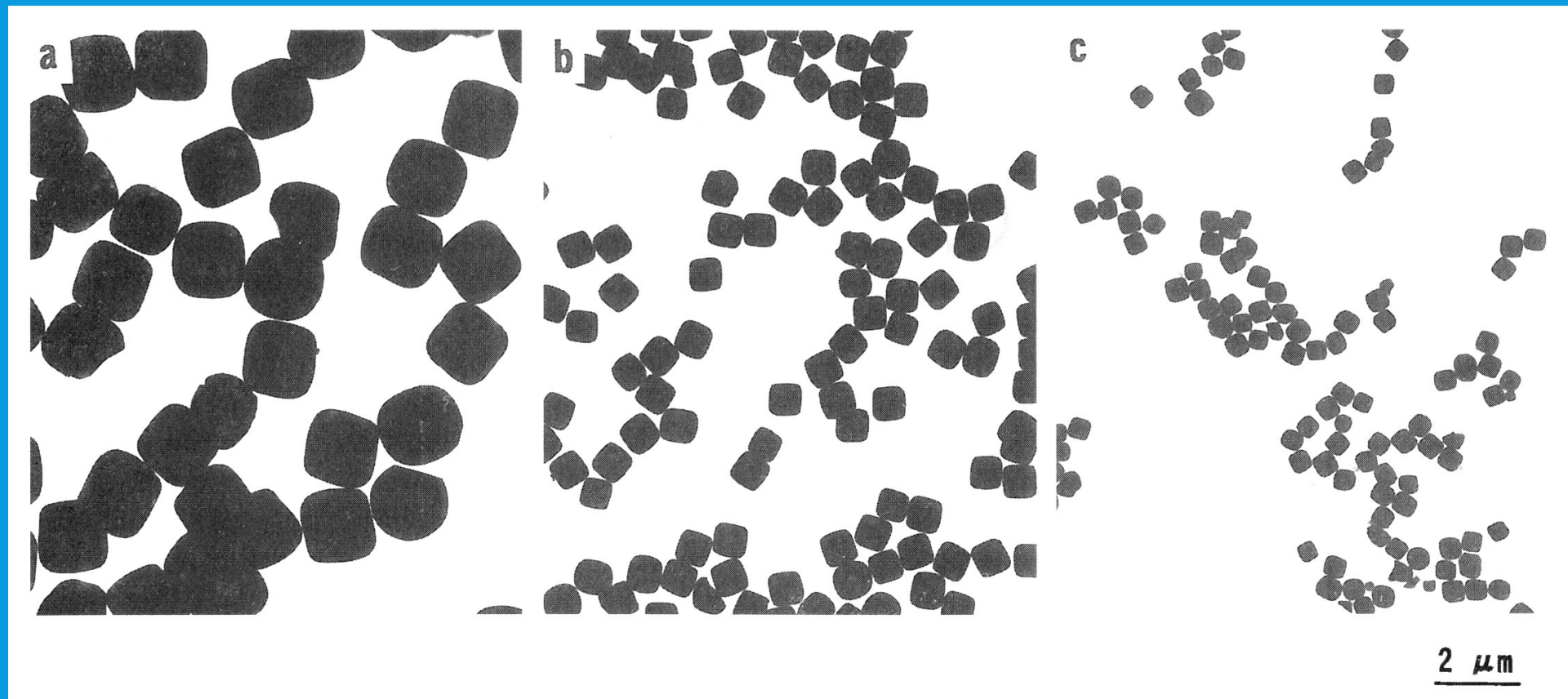




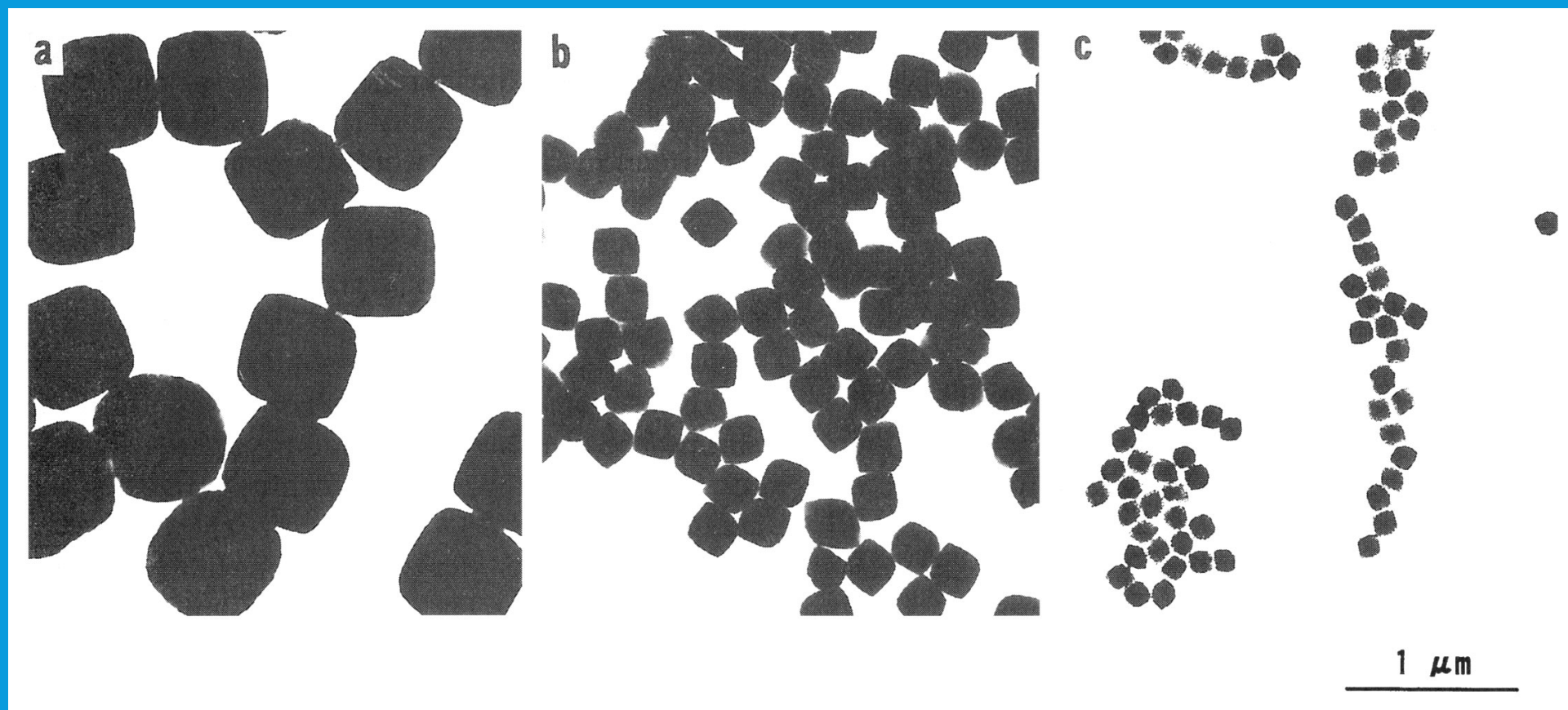
使用したシーズ

100 nm

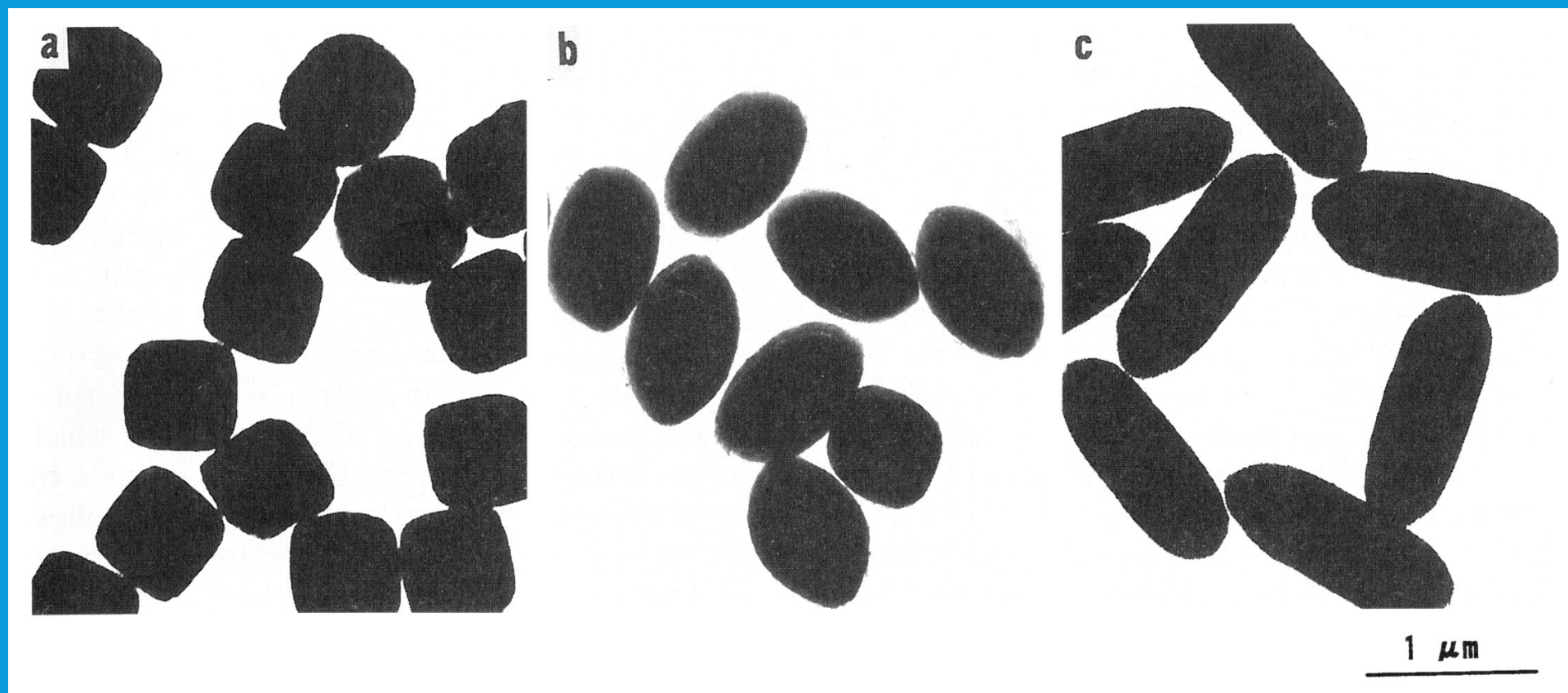
# 生成核数による サイズ制御



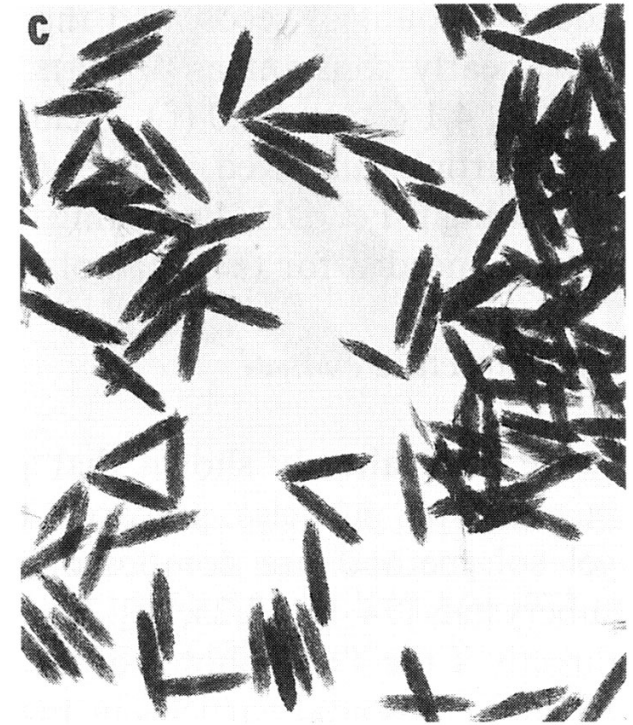
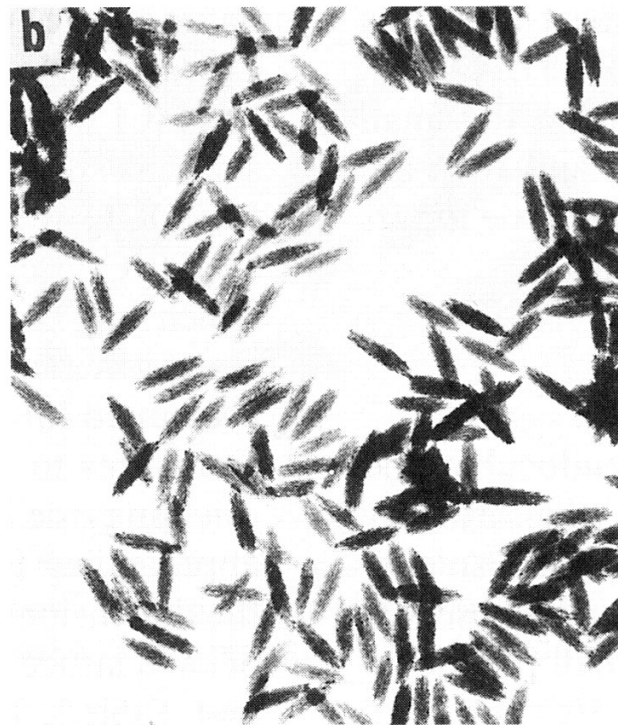
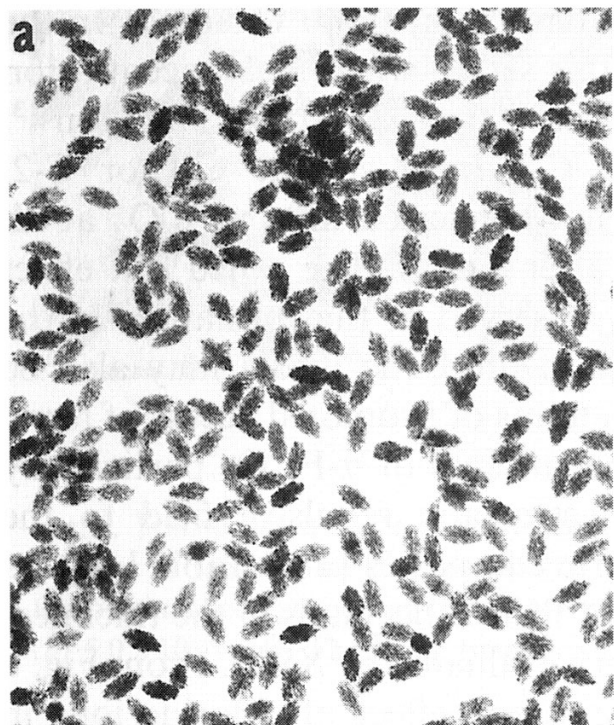
# シース（種）使用による サイズ制御



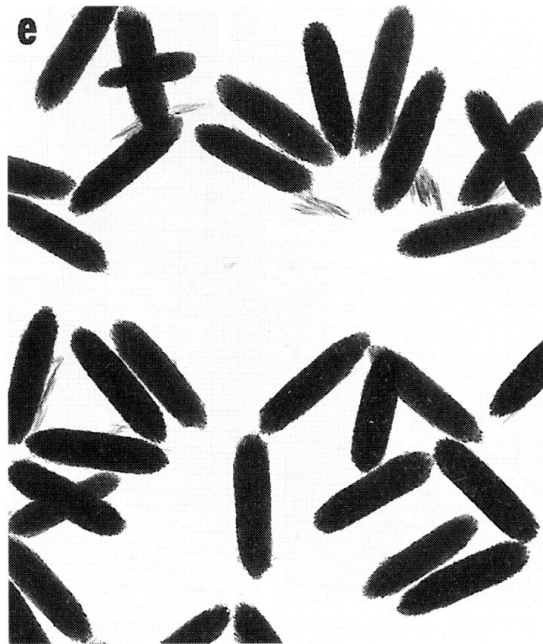
# 形態制御剤・リン酸根



# シーズ量一定 形態制御剤・硫酸根 濃度変化

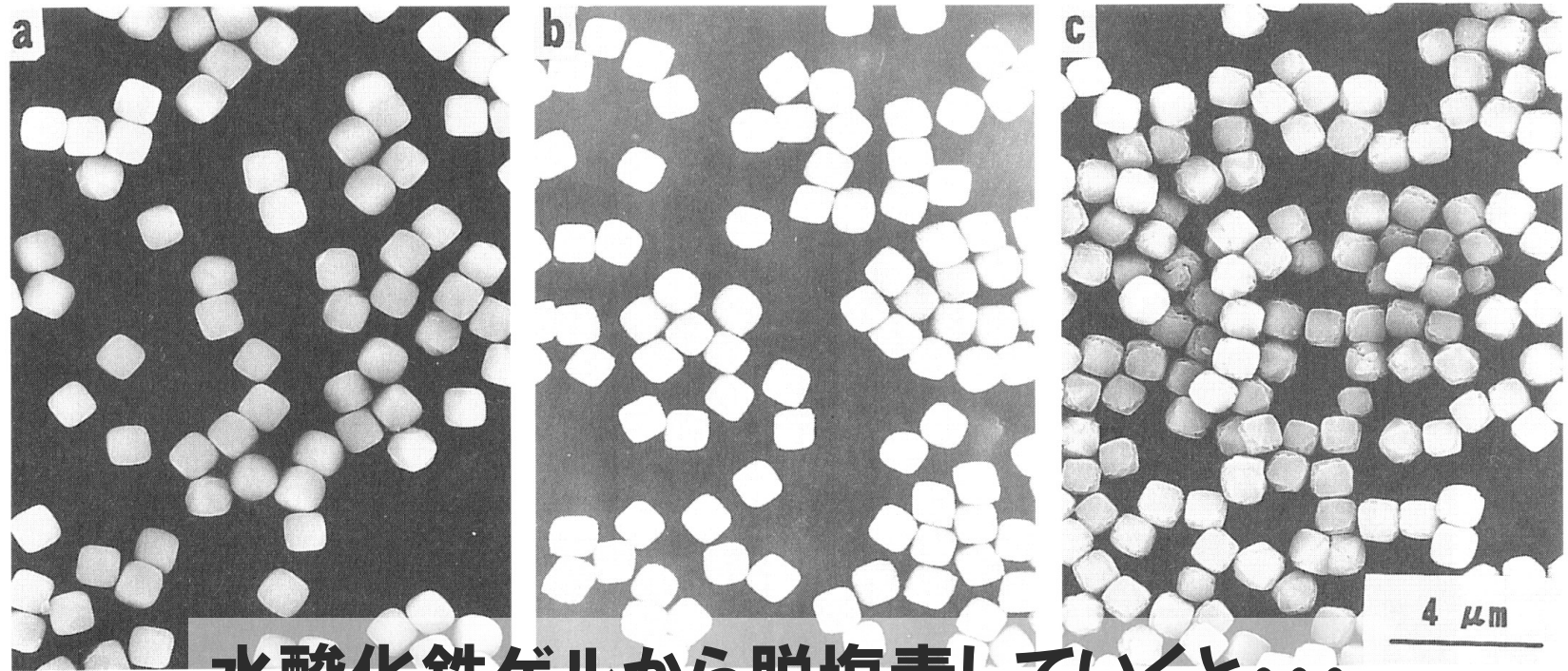


1 μm

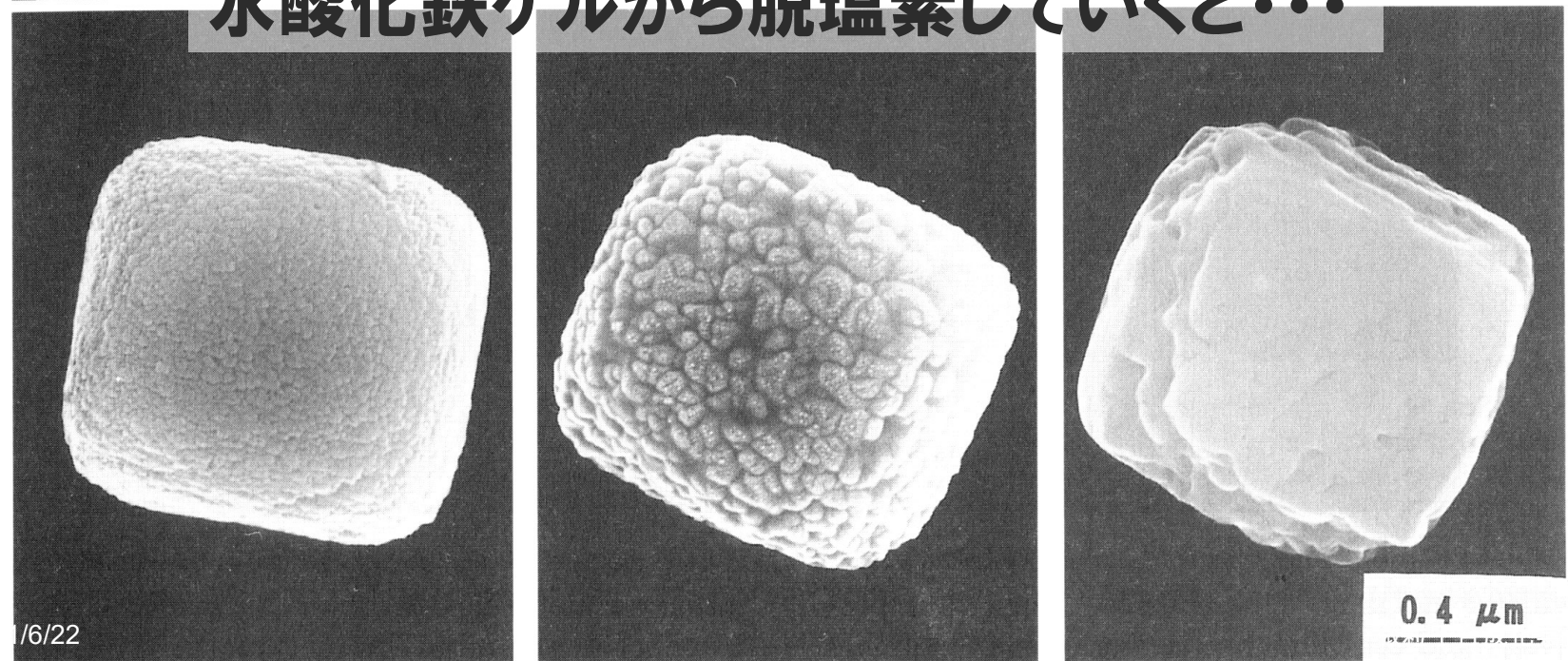


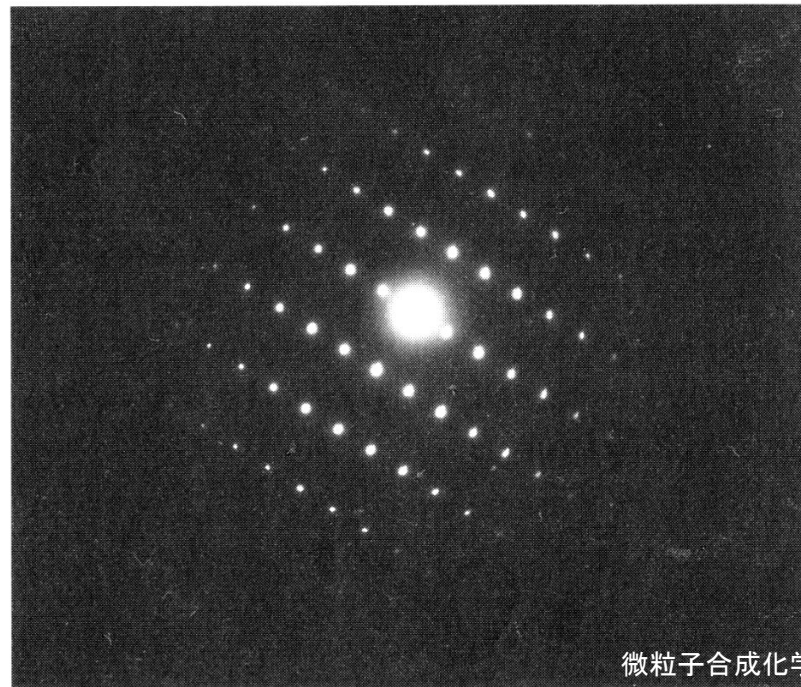
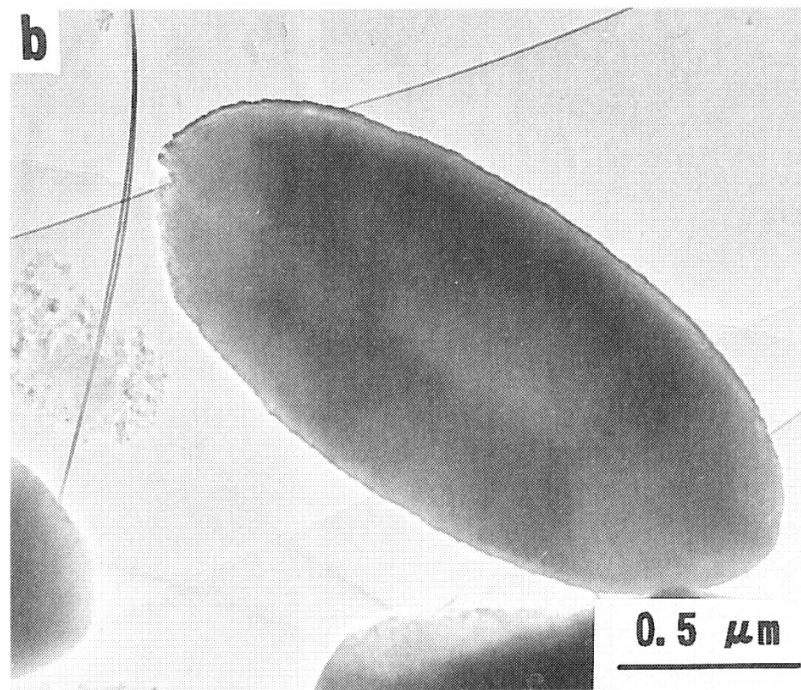
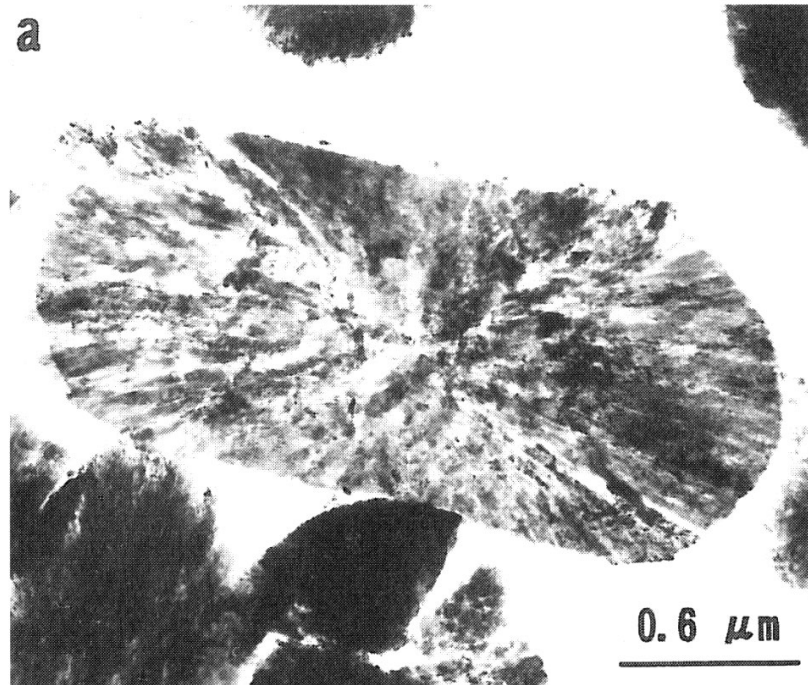
1 μm

硫酸根濃度一定、種量變化

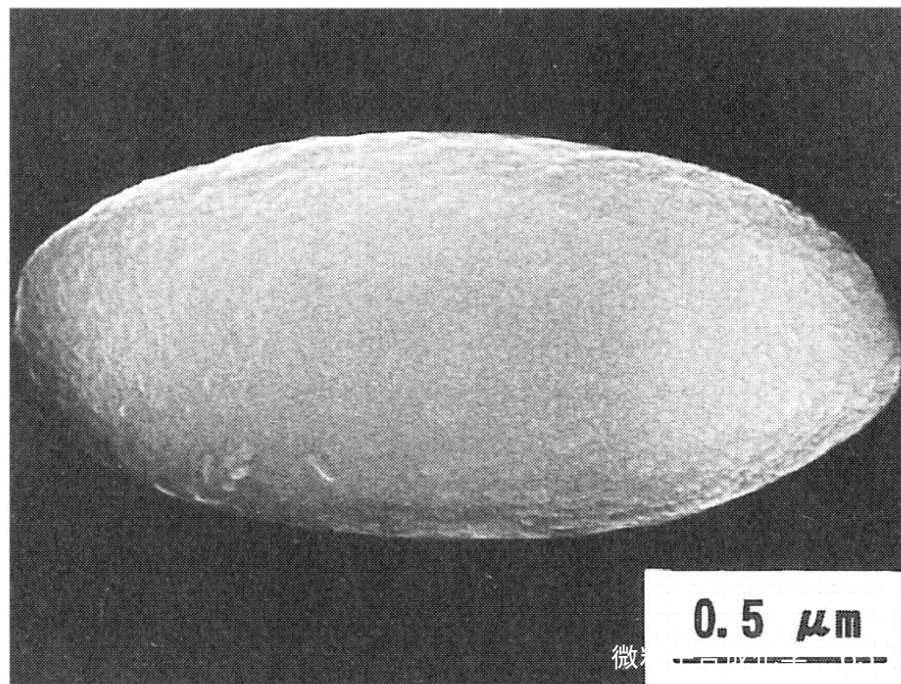
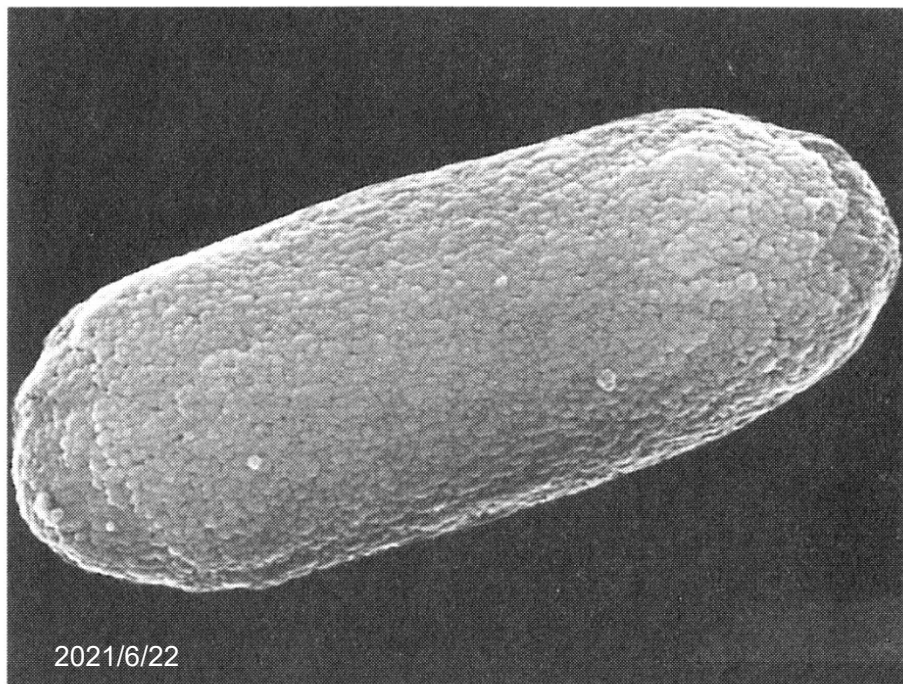
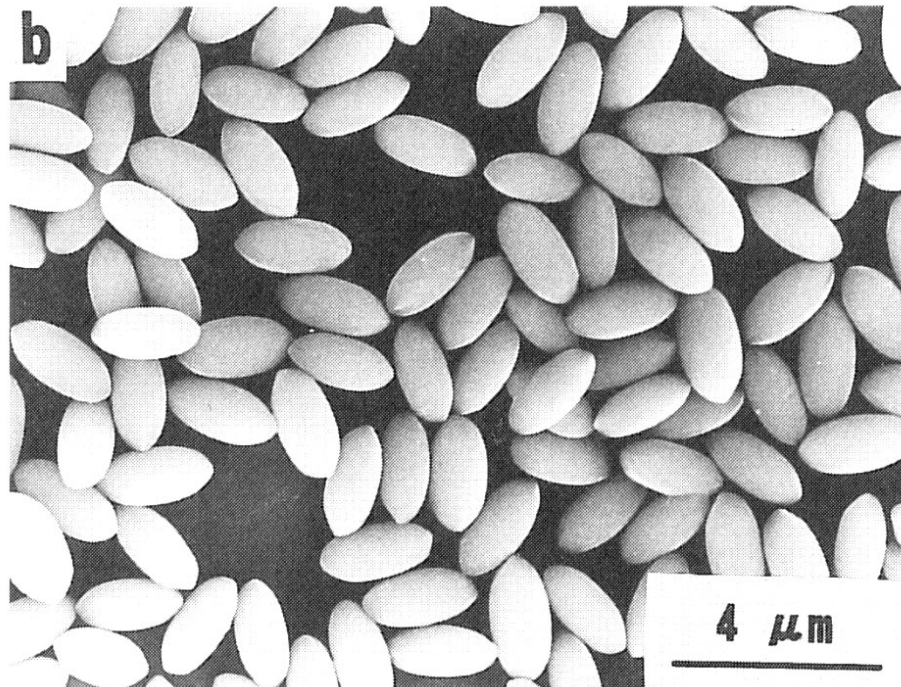
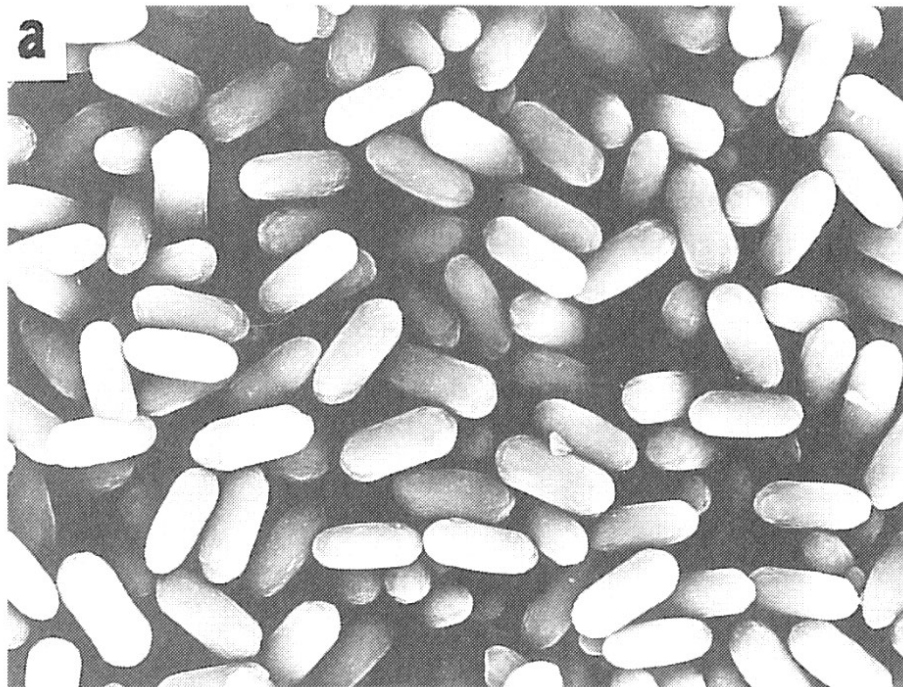


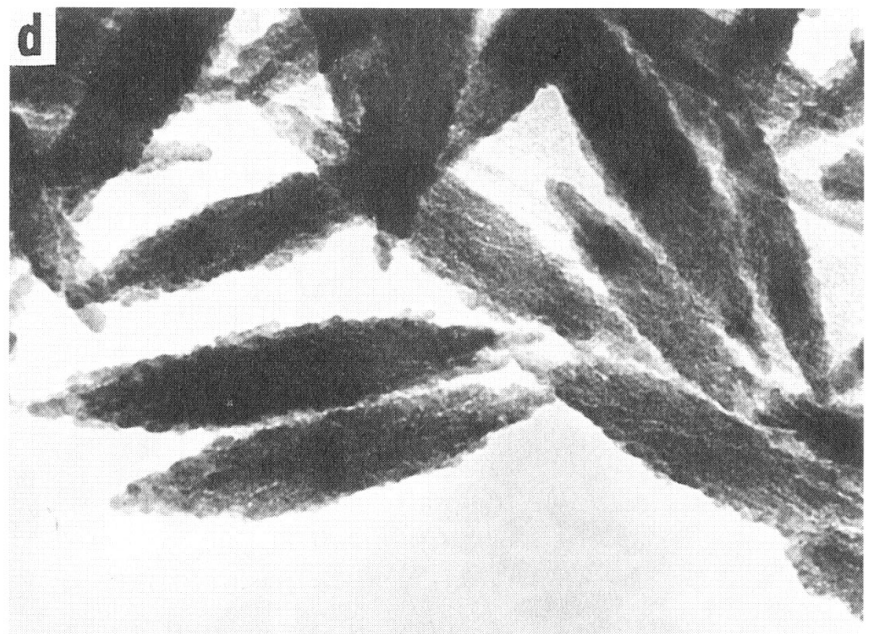
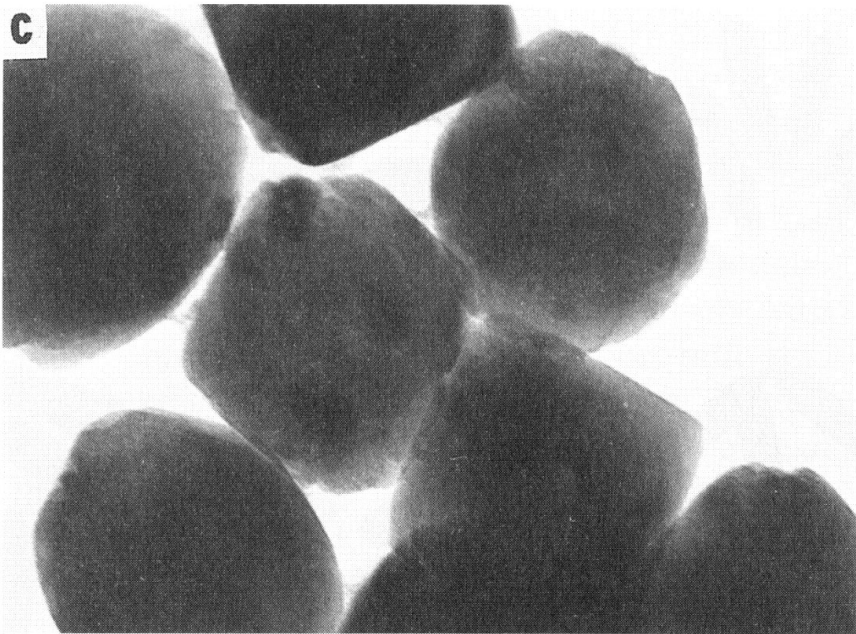
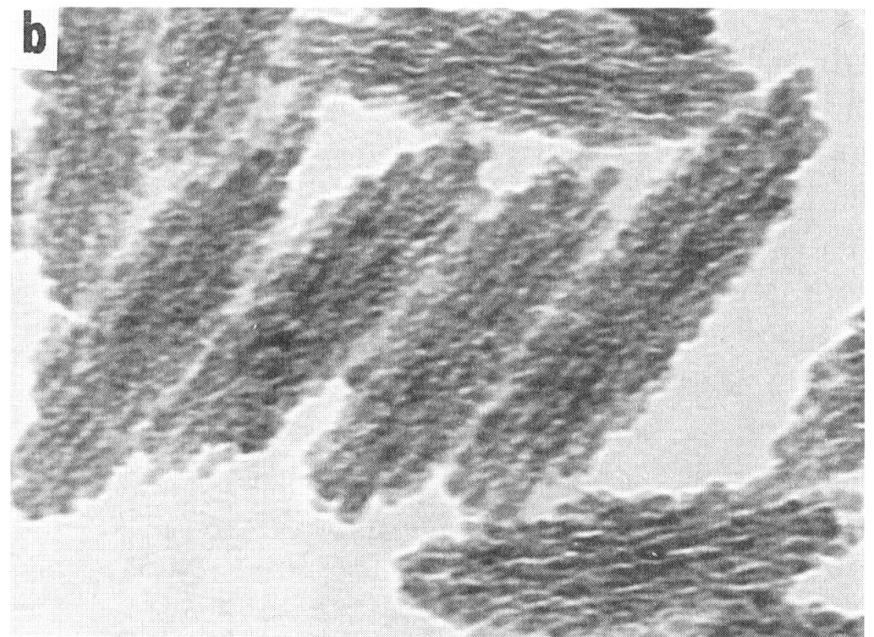
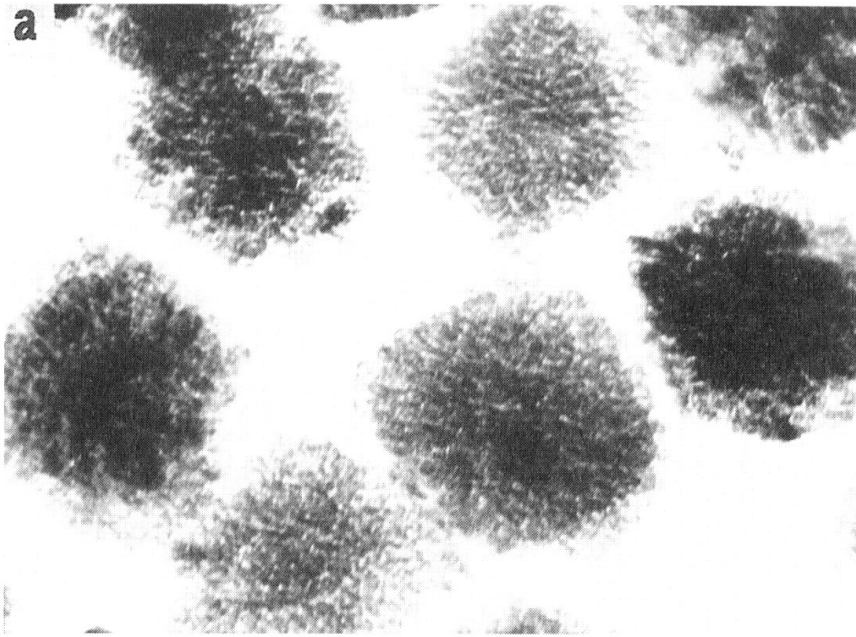
水酸化鉄ゲルから脱塩素していくと...











A red pencil is positioned diagonally across the lower-left portion of the frame, pointing towards the upper-right. The background is a sheet of graph paper with a grid pattern. The pencil is in sharp focus, while the grid lines and numbers on the paper are slightly blurred. The overall lighting is warm and soft.

ITO

2021/6/22

先端材料分野で実用化された単分散粒子

# 最先端ナノ材料の例として・・・

## ITO（スズドーパ酸化インジウム）

スマホやタブレットPC, 次世代太陽電池に必要な材料

# 薄型テレビ画面の材料「ITO」

## 安定微粒子合成に成功

東北大など希少金属節約可能に

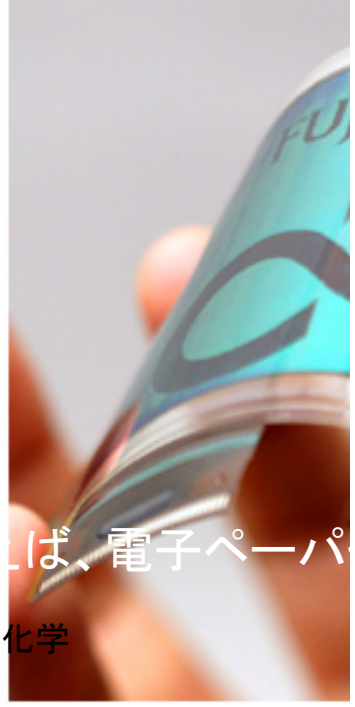
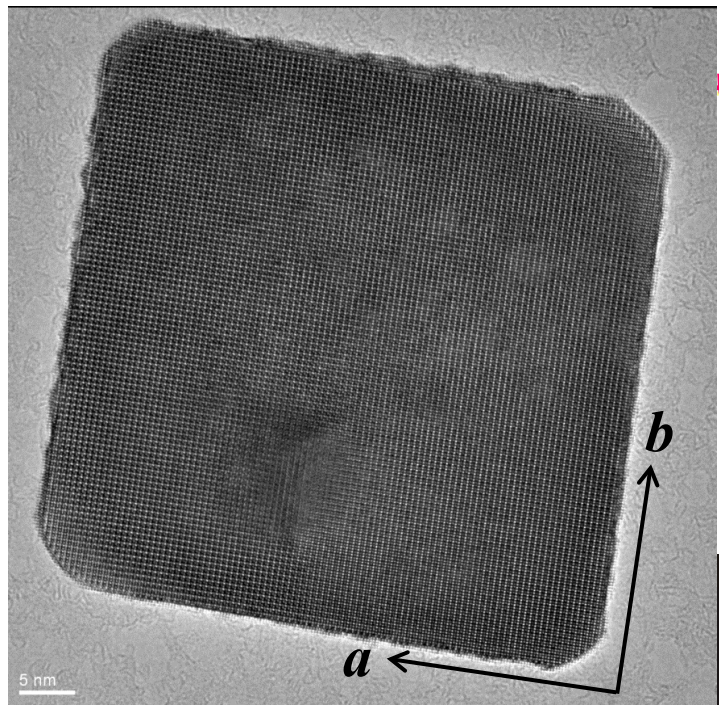
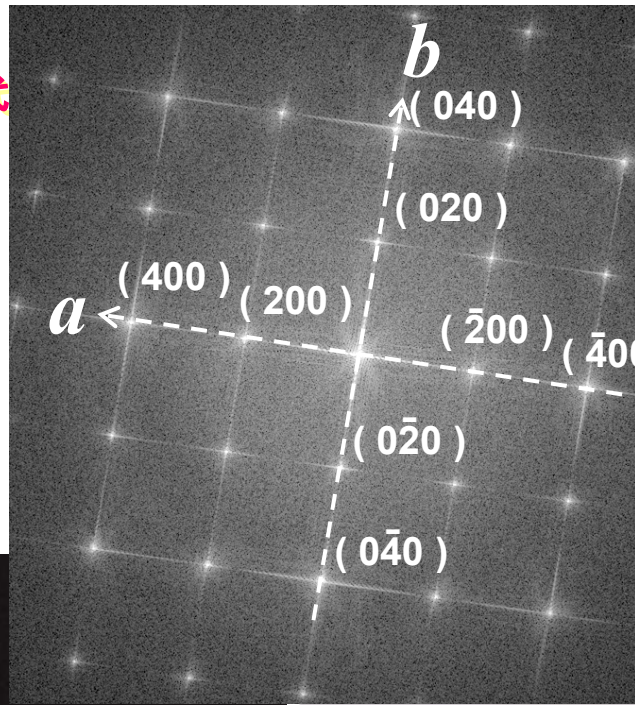
東北大多元物質科学研究所の村松淳司教授（工業物理化学）のグループはDOWAエレクトロニクス（東京）と共同で、液晶ディスプレイなどの透明導電膜に利用されるインジウム・スズ酸化物（ITO）の安定した微粒子合成に成功した。生成手法は希少金属のインジウム使用量も抑えられ、効率的な塗布成膜法への応用が期待される。

ITOは、液晶やプラズマなど電子ディスプレイの透明導電膜の材料として広く普及。透明導電膜のほとんどは、電子を

以下に粒子を使用することから分散剤が必要となり、塗料の質低下による塗りムラや導電性の維持が課題となっていた。グループは、多元研が開発した単分散粒子合成法「ゲルゾル法」を用いて、五十〜百ナノメートルの立方体ITO微粒子の合成を実現した。粒子のサイズ、形態、構造をそろっているため扱いやすく、水やアルコールなど溶媒への分散性が高いのが特長。基板に薄く均一に塗布できる上、ノズルから塗料を飛ばすインクジェットでも目詰まりしにくいという。

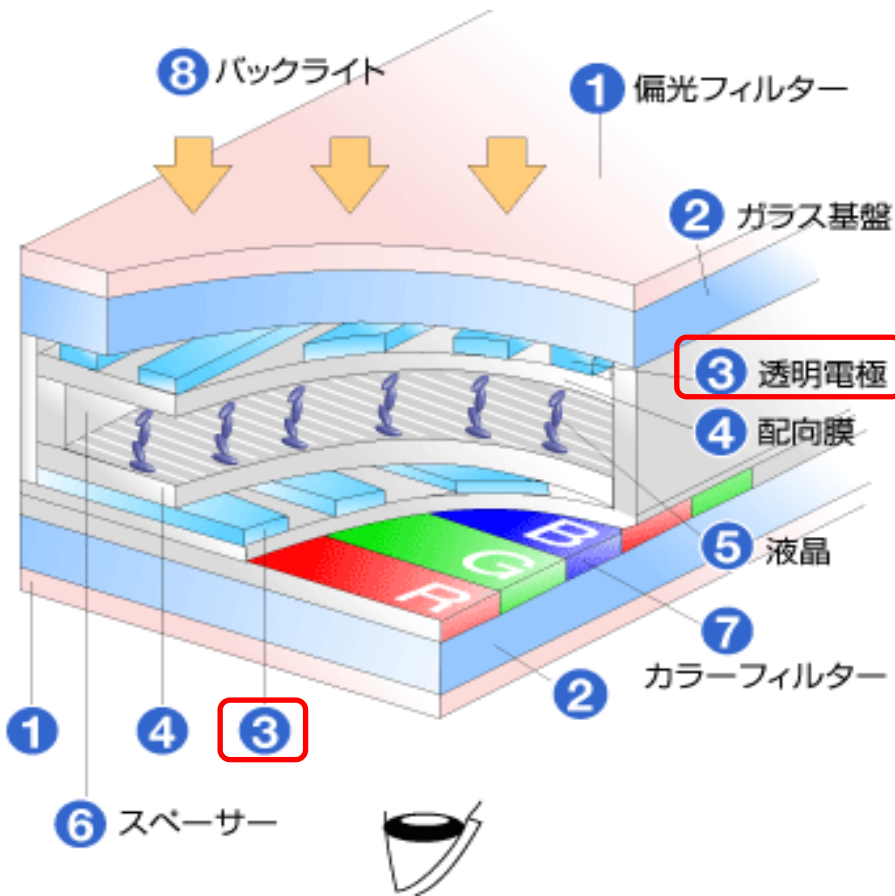
粒子の表面電位を制御することで導電性も確保し、生成過程ではインジウム含有率を減らすことも可能だという。中国などからの輸入に依存しているインジウムは、薄型テレビの大型化に伴い需要が急増。将来的には供給不足も懸念されている。

村松教授は「小さな液晶用の透明導電膜の合成ができるので、資源の無駄を減らし、生産性の向上も図れる」と話している。



たとえば、電子ペーパー

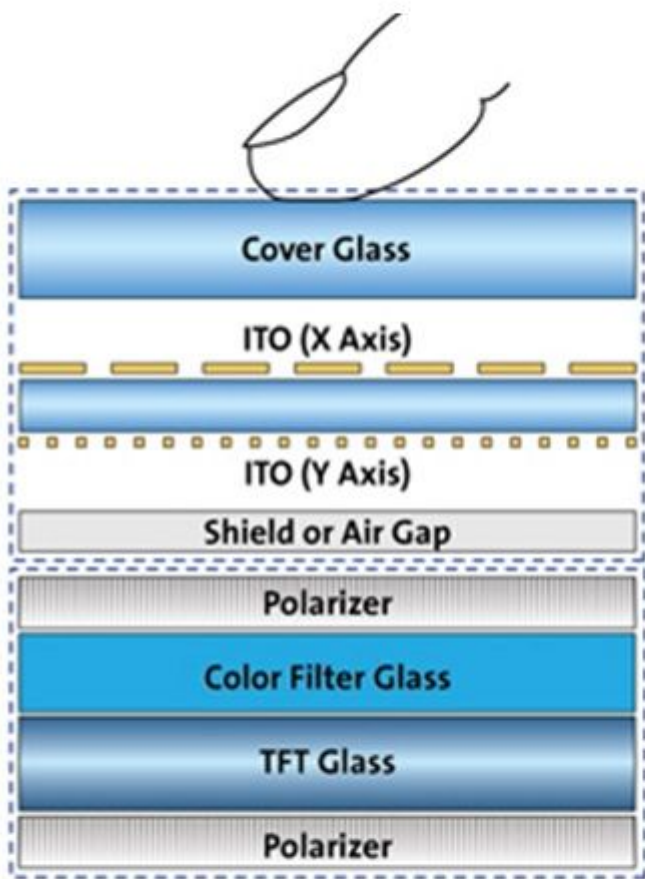
# 液晶ディスプレイと透明導電膜



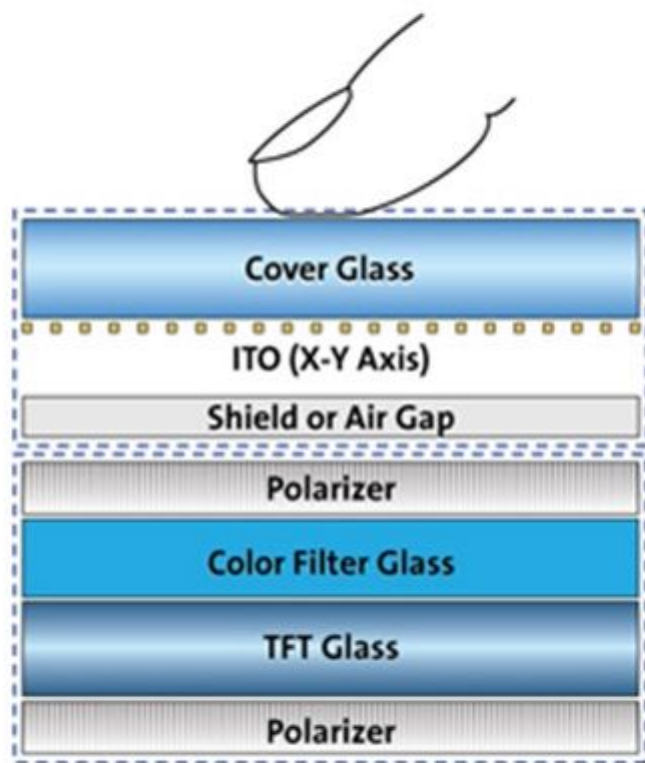
- 1) 偏光フィルター  
出入りする光をコントロールする。
- 2) ガラス基盤  
電極部からの電気がほかの部分に漏れないようにする。
- 3) 透明電極 透明導電膜  
液晶ディスプレイを駆動するための電極。表示の妨げにならないよう透明度の高い材料を使う。
- 4) 配向膜  
液晶の分子を一定方向に並べるための膜。
- 6) スペース  
液晶物質をはさむ2枚のガラス基板に、均一なスペースを確保する。
- 7) カラーフィルター  
RGBのそれぞれのフィルターをかけ、色を表示する。
- 8) バックライト  
ディスプレイの背後から光を当て、画面を明るくする。  
モノクロ表示の液晶ディスプレイでは、これの代わりに「反射板」を使い、自然光で見えるようにしてあるものもある。

# タッチパネルの構造バリエーション

スマートフォンの導電性



一般的方式



カバー一体型  
タッチパネル機能内蔵型

カバー一体型

② OGS / TOL ※

機能内蔵型

③ On Cell方式

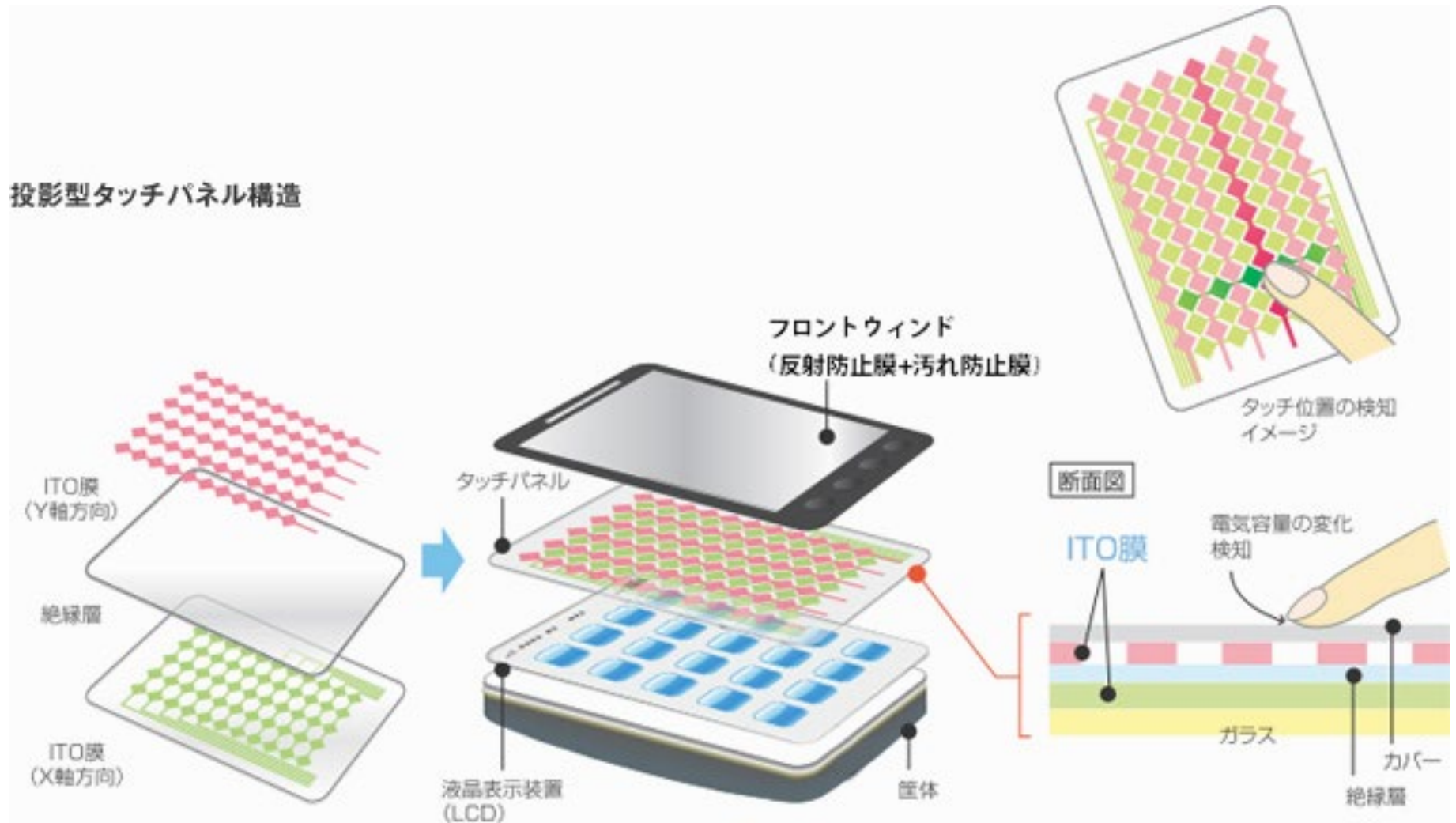
CF 上面に X-Yパターンを形成

④ In Cell方式

CF上とTFT内にX-Yパターンを形成

# スマートフォンの導電性

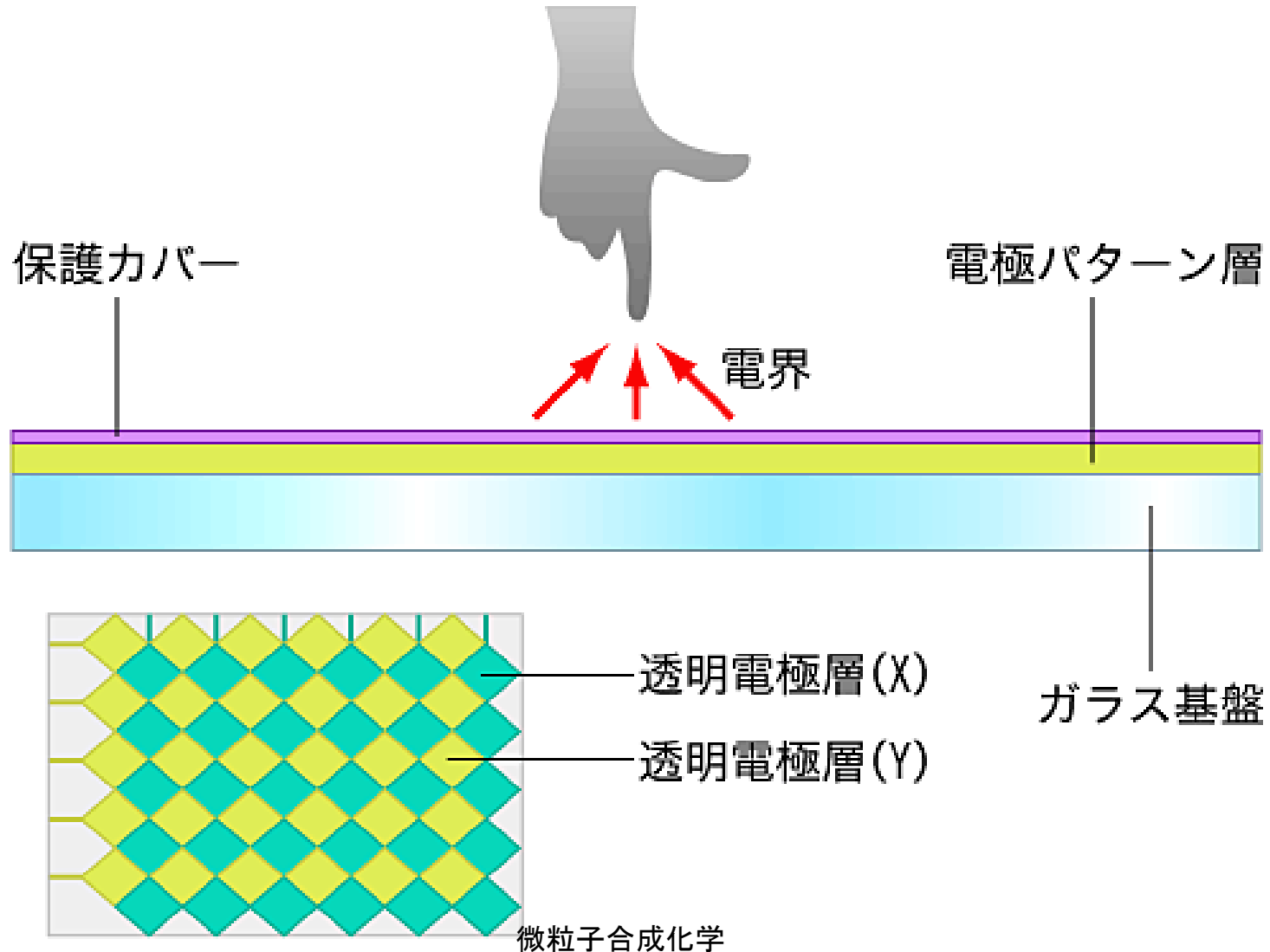
## 投影型タッチパネル構造



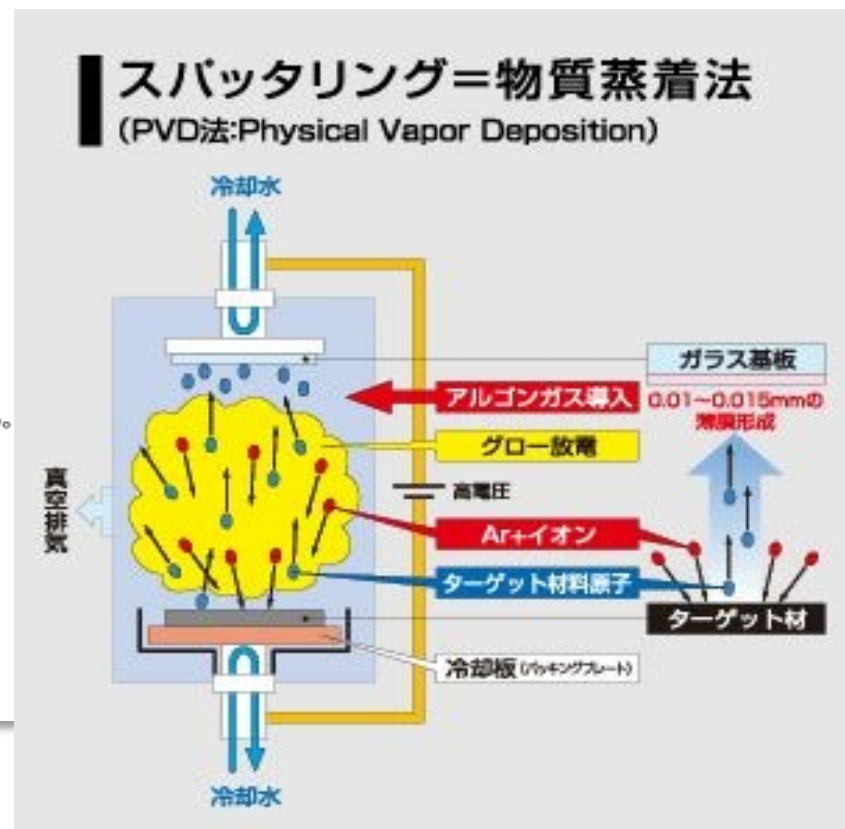
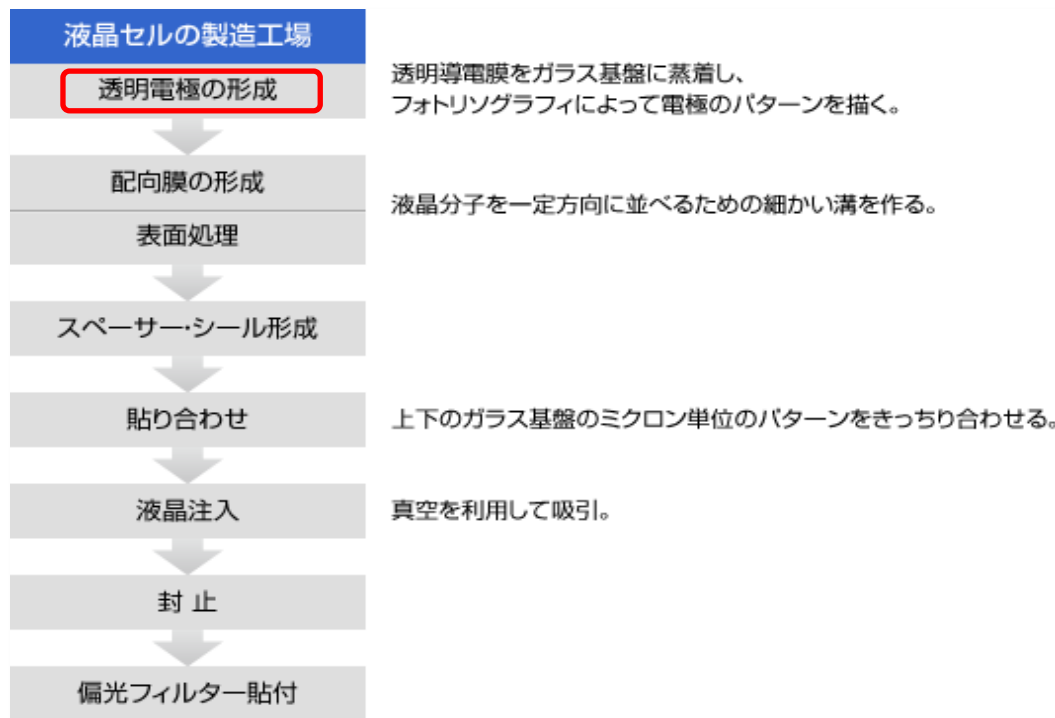


# スマートフォンの導電性

## 投影型静電容量方式



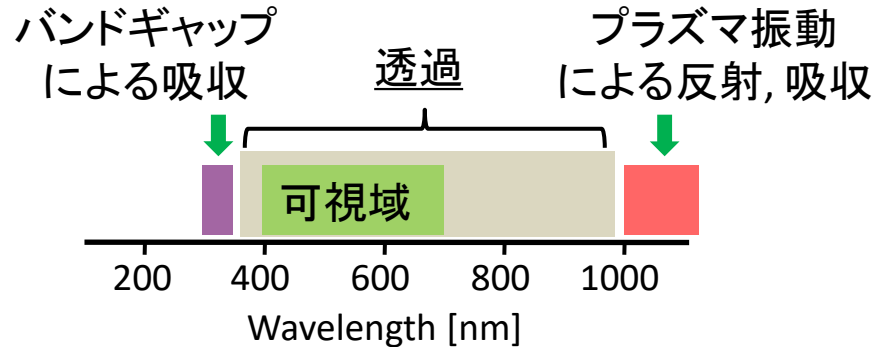
# 液晶セルの製造プロセス



**現状の透明導電膜(ITO膜)の作成は、PVD法、高エネルギー&高温処理のため、ガラス基板が必須。高分子フィルムには適用できない ⇒ ソフトフィルムは不可能**

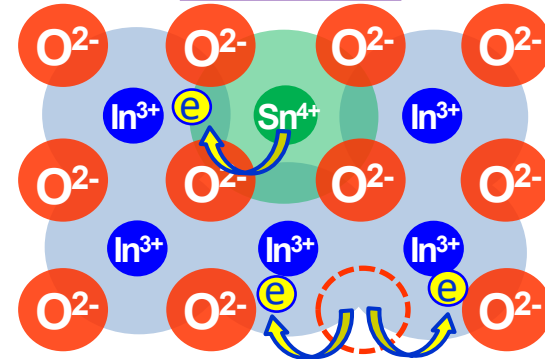
# スズドーパ酸化インジウム (ITO) とは

## 透明性



バンドギャップ = 3.5~4.0 eV (310~350 nm)  
 プラズマ振動の波長 = 1000 nm以上

## 導電性



Sn<sup>4+</sup>のドーパ、酸素欠陥  
 によるキャリアの生成

## 透明導電材料

…ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO、AZO等

透明性

導電性

加工性

に最も優れる

ITO

薄膜化

透明電極として  
 利用

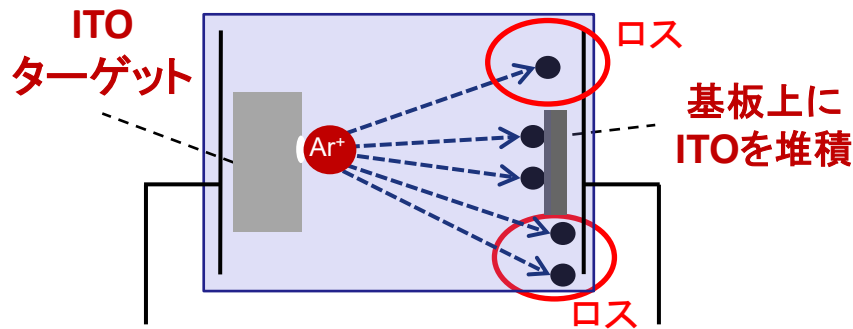
- ・フラットパネルディスプレイ
- ・タッチパネル
- ・太陽電池
- ・熱線反射ガラス

透明導電膜は ITO の独壇場

微粒子合成化学

# スパッタ法の問題

## スパッタ法



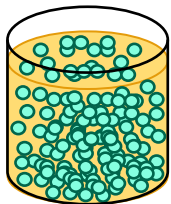
利点：高い導電性、透明性

比抵抗値  $10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

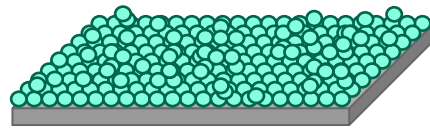
問題点：インジウムロスが多い, 高温

装置内へのITO付着、エッチングロス  
ITO使用効率 10% **とっても無駄!**

## インク塗布法



ITO インク  
(ITO 粒子+バインダー)



利点：優れた使用効率

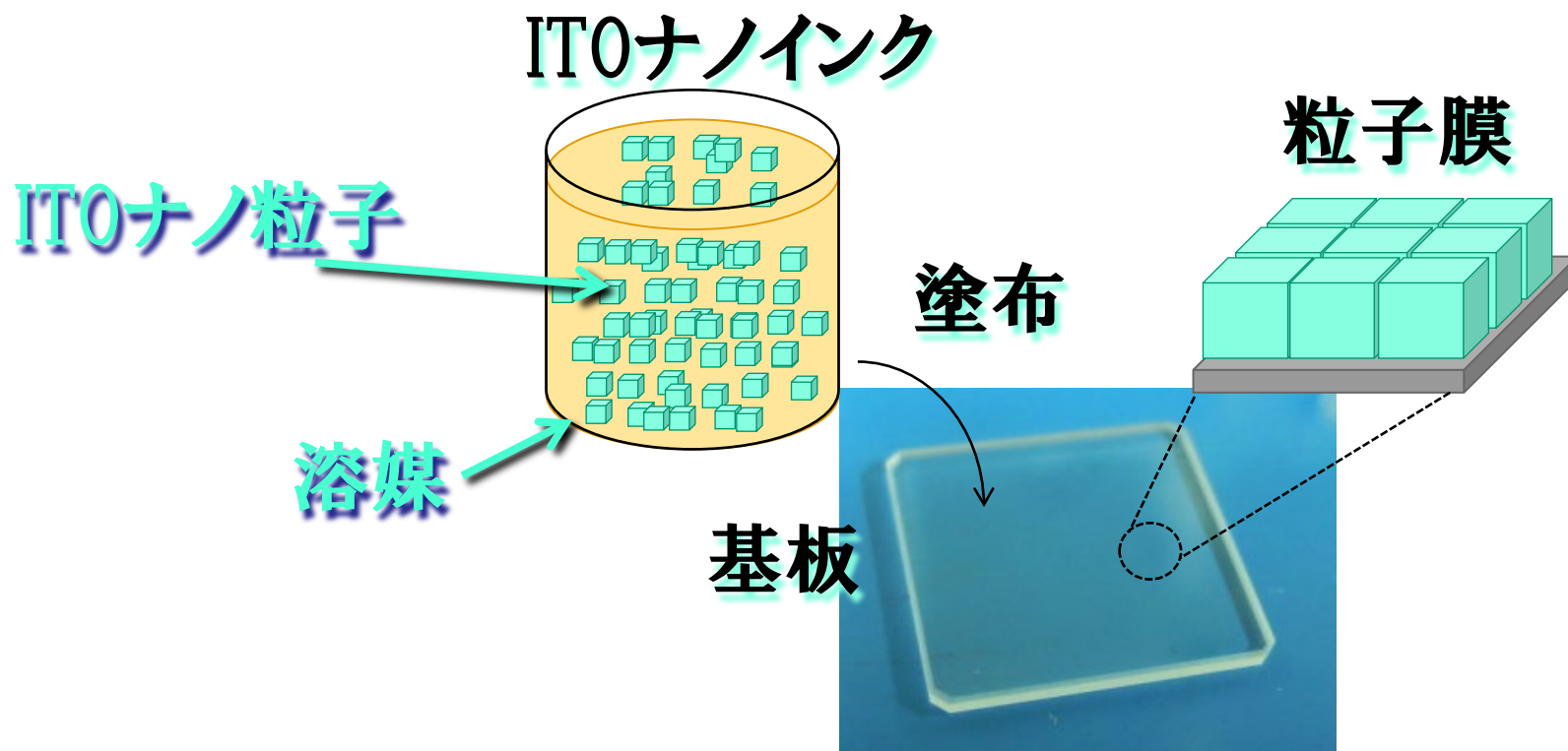
ITO使用効率 100%

問題点：低い導電性

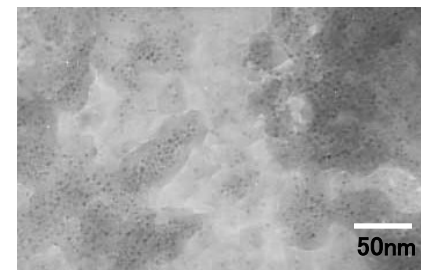
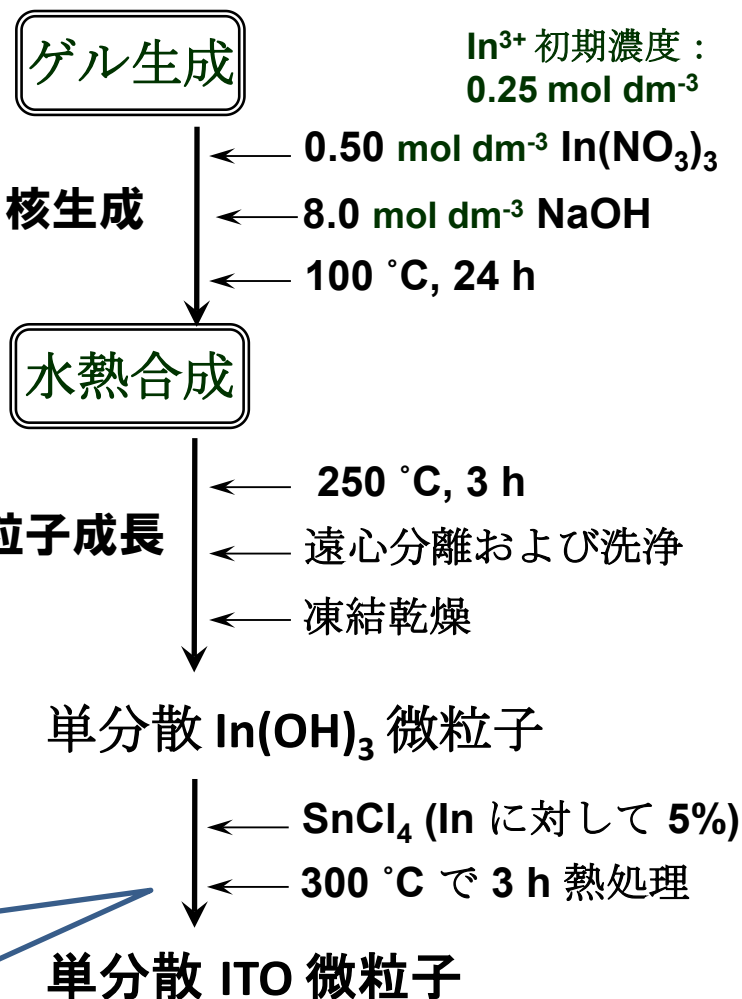
比抵抗値  $10^{-3} \sim 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$

**これを解決するには、サイズが10~20nm, 形を立方体状にして、かつ、粒子をきれいに並べて、低温で処理する技術を開発することが、必要不可欠!**

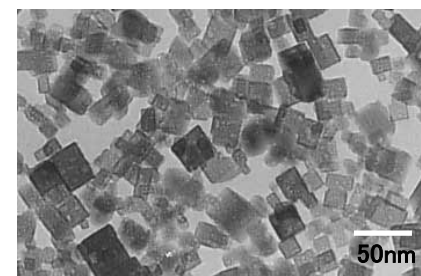
# ITOナノインク塗布膜の作成



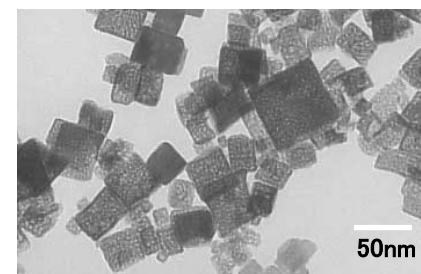
# ITO粒子は水溶液から直接は得られなかった……



非晶質  $\text{In}(\text{OH})_3$  ゲルの形成



$\text{In}(\text{OH})_3$  微粒子の生成



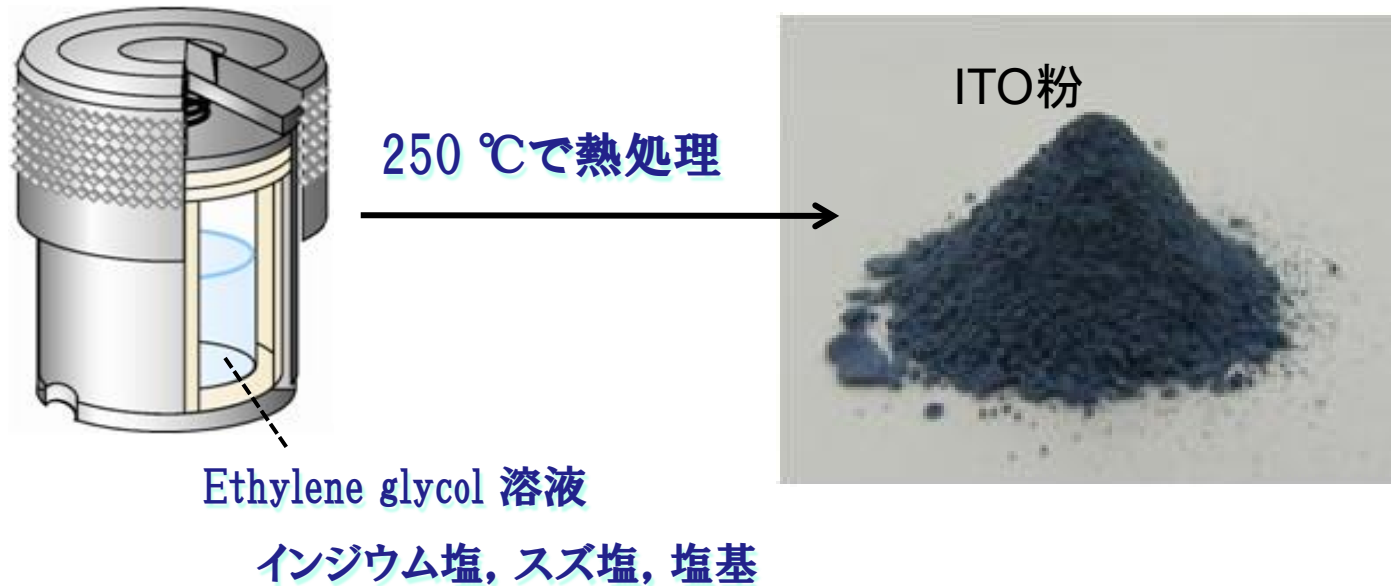
ITO 微粒子の生成

熱処理・脱水  
させてITO粒子  
を得る

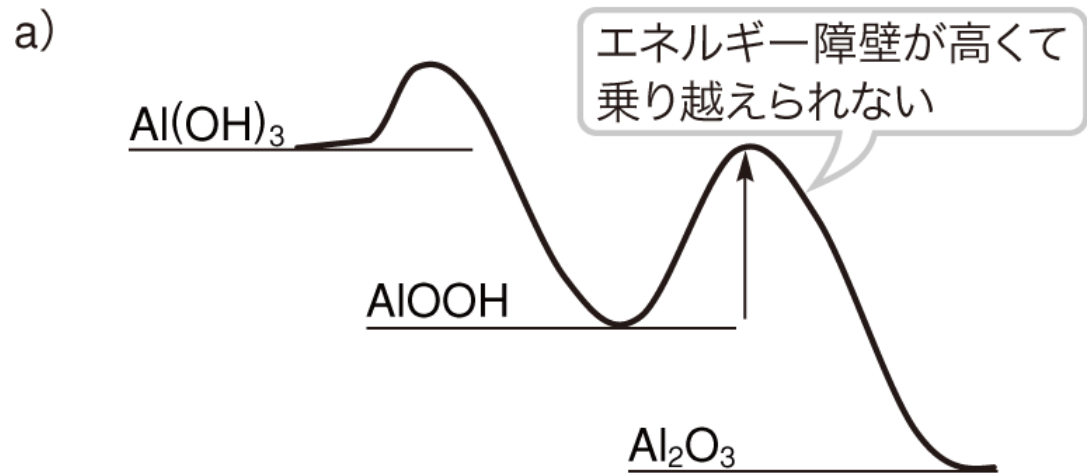
図 ゲルゾル法と熱処理による ITO 微粒子合成

# ITOナノ粒子合成

オートクレーブを用いた粒子合成



なぜ、水溶液からの加水分解反応でアルミナはできないか



ヘマタイト(酸化鉄)は  
中間生成物次第で生成可能

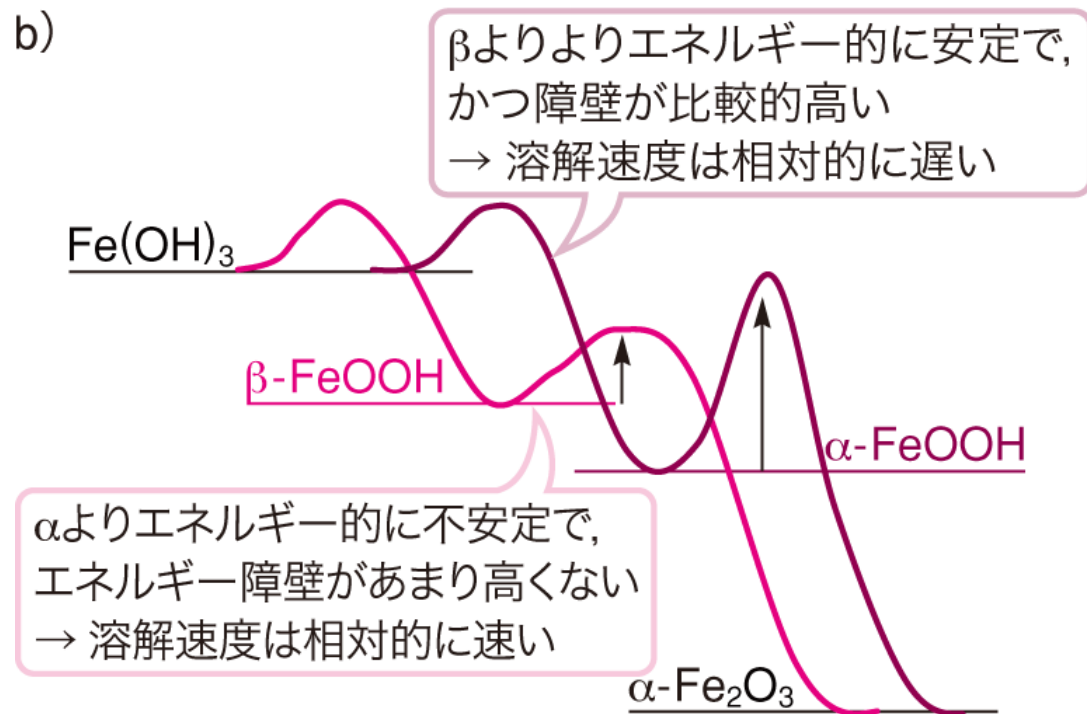


図 加水分解法金属酸化物粒子合成の限界

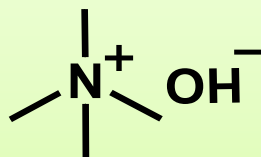
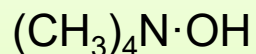



# 実用化ITOナノ粒子

2012年にサンプル出荷開始した粒子の合成

# Experimental Procedure -Solvothermal synthesis-

Tetramethylammonium hydroxide  
(TMAH)



 OH<sup>-</sup> ion resource

0.50 M InCl<sub>3</sub> &  
0.050 M SnCl<sub>4</sub> in Ethylene glycol (EG) solution

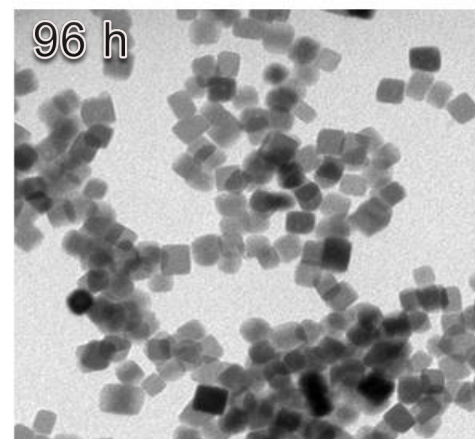
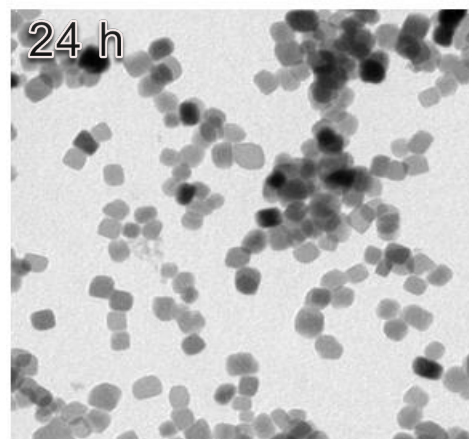
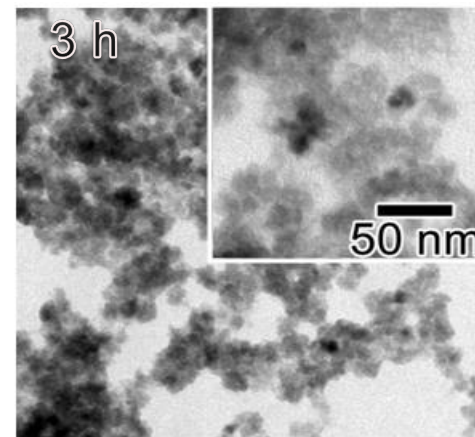
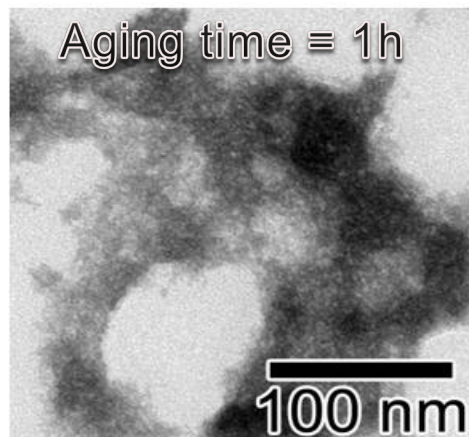
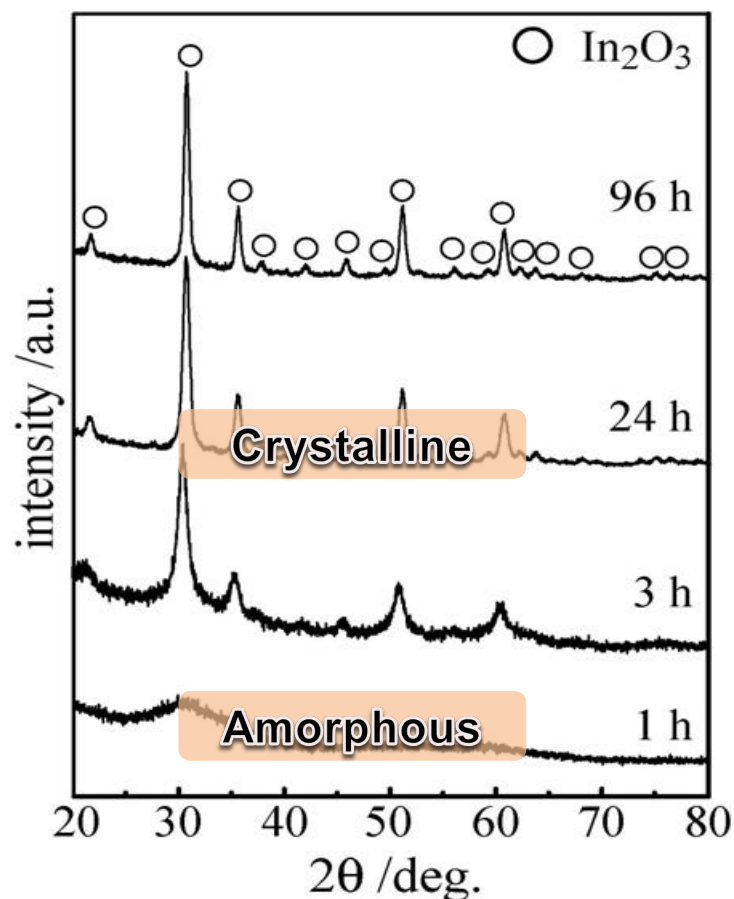
- ← Stirred at 0 °C
- ← 1.5 M TMAH in EG solution  
([TMAH] = 1.5, 2.0, 2.5)
- ← Stirred for 15 min
- ← Put 10 ml of suspension into  
autoclave
- ← Aged at 250 °C, 0 ~ 96 h
- ← Washed by EtOH, H<sub>2</sub>O and  
centrifuged

Products  
(Analysis: XRD, TEM)

**均一核生成のみ起こさせ、不均一核生成は起こさせず、かつ、凝集しない系を実現！**

# Time dependence of particles growth

Reaction condition: TMAH 2.0 M, 250 °C



**The particles grow at the expense of amorphous products initially formed**

# 合成時の変化

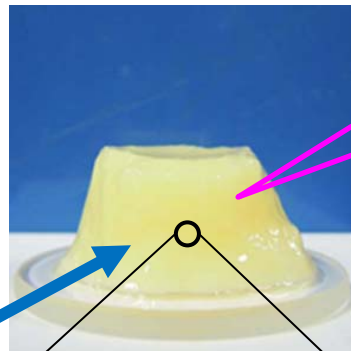
合成条件: TMAH (塩基試薬) 2.0 M, 250 °C

初期溶液



250 °C  
1 h

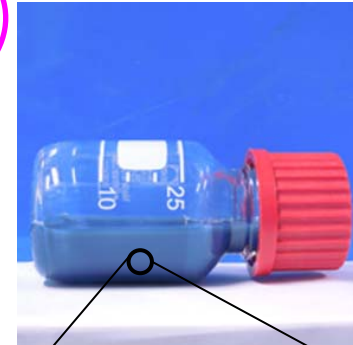
黄色のゲル形成



ゲル網の中に、  
粒子が固定されて、凝集しない

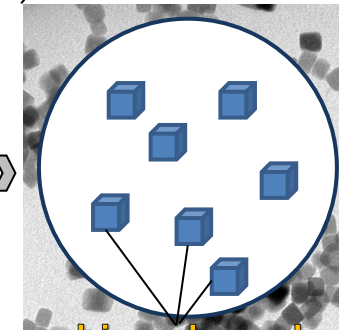
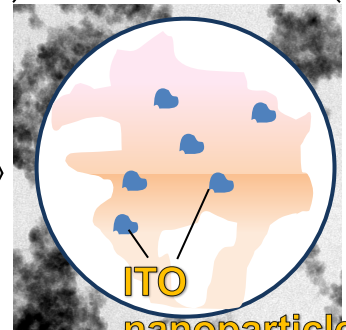
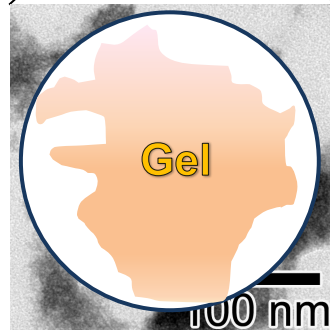
250 °C, 95 h

ITO ナノ粒子



- ◆ゲルが粒子の凝集を防止
- ◆溶液内のイオン濃度を制御  
⇒核生成と成長の制御

ビールの注ぎ方！最初に均一核生成。後は核生成させない！



ゲル生成条件

TMAH conc. 2.0, 2.5 M · · · ○

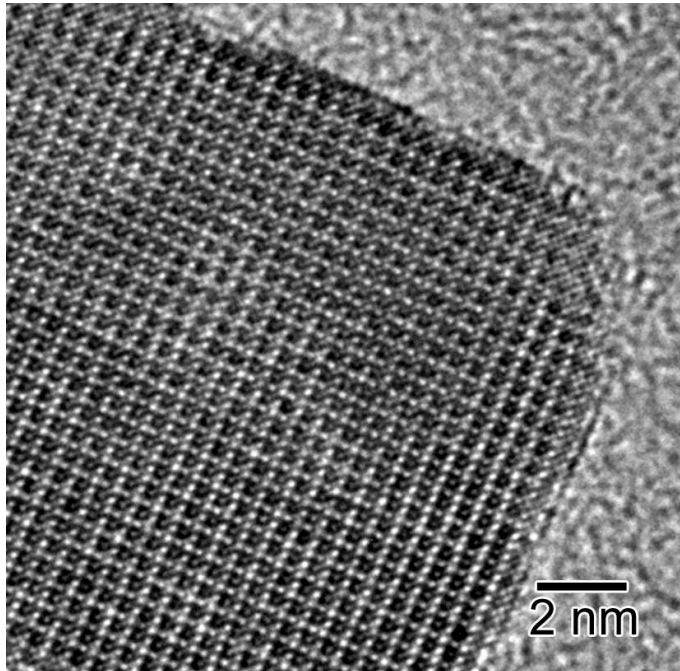
TMAH conc. 1.5 M · · · × NaOH system · · · ×

最初のゲル生成が単分散粒子生成の必須条件

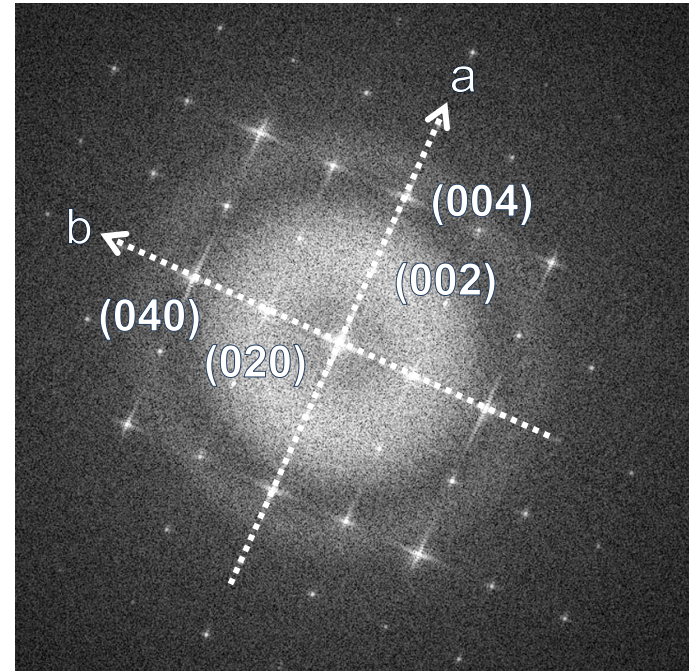
# 高分解能 透過電顕



HR-TEM image



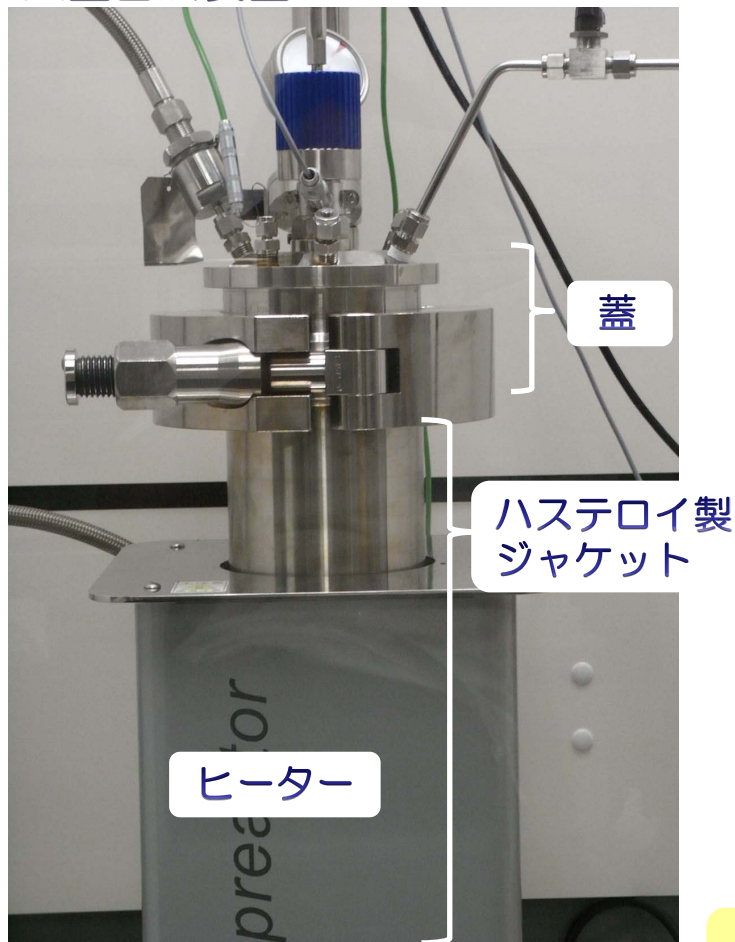
FT image



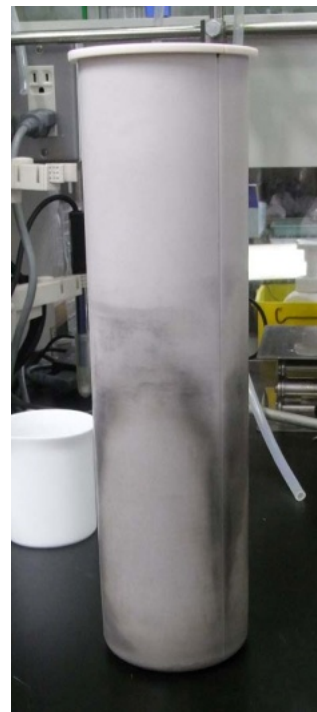
- HR-TEM image  $\Rightarrow$  粒界が観察されない  $\Rightarrow$  単結晶
  - FT image  $\Rightarrow$   $a, b, c$  軸方向に成長  
ストリーク  $\Rightarrow$  すずドープあるいは酸素欠陥
- {200} 面に囲まれた単結晶ITOナノ粒子**

# 大型リアクターを用いた透明導電性ナノ粒子大量合成

## 大量合成装置



温度: ~250 °C  
耐圧: 100 bar



テフロン内筒  
(2000 mL)

合成量: ~30 g

>>



通常リアクタ容量  
(23 mL)

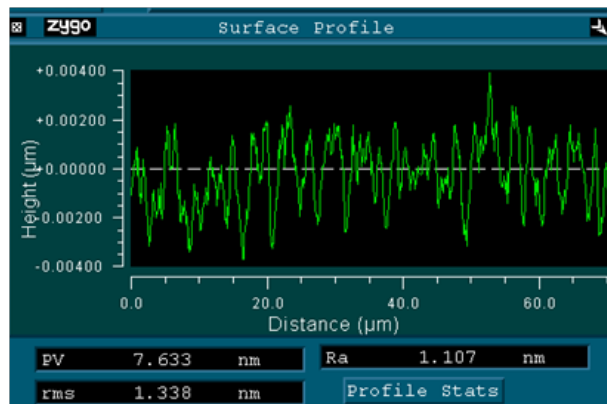
合成量: ~0.3 g

● ラボの 100 倍スケール  
→ インク評価可能な ITO ナノ粒子合成

## ITO ナノ粒子インク化

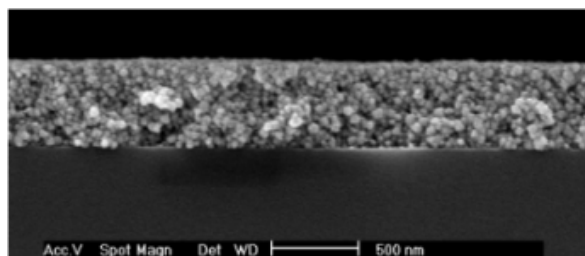


ITO ナノインク

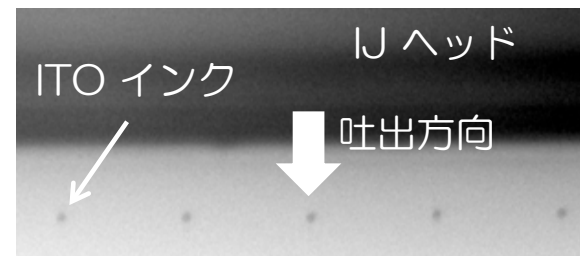


**Ra: 1.1 nm**

レーザー干渉計による ITO 塗布膜の Ra 測定結果



ITO インク塗布膜断面写真



ITO インク IJ 吐出の様子

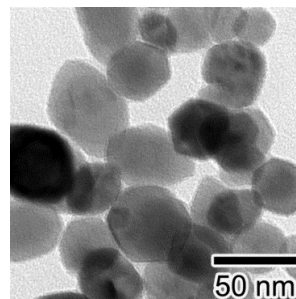
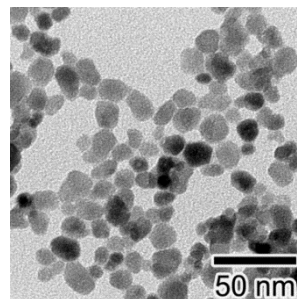
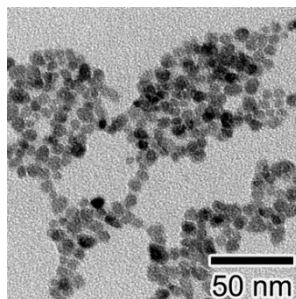
### インクジェット塗布用 ITO ナノインク

- 膜厚 100 nm 以下均一塗布
- 透過率 90% 以上
- ヘイズ 1% 以下
- 抵抗値  $10^{-2} \Omega \text{ cm}$  前半達成

# ITO代替ナノインク

## ITO代替材料も研究対象

- ▶ AZO = Aluminum doped Zinc Oxide
- ▶ GZO = Gallium doped Zinc Oxide
- ▶ ATO = Antimony doped titanium oxide





3/9

# 透明電極用ITOナノインキ

## 抵抗値を1ケタ低減

### インジウム 使用量10%減 20年めど実用化

よるスパッタリング法に比べて使用効率が高く、製造時のロスも減らせることからインジウム使用量削減への期待が高い。しかし実用化には低抵抗値化、高い透過率、焼成温度の低減などが課題となっていた。

同グループでは、組成を変えてインジウムを50%削減するターゲット材の開発や、金属膜との複合化によって膜厚を半減する手法の開発も進めており、用途や使用方法によって最適な手法を選択できるような検討を進めていく。

### 東北大学など開発

東北大学、アルバック、三井金属、DOWA エレクトロニクスのグループは、従来より1ケタ以上低い抵抗値を示すインジウム・スズ酸化物(ITO)ナノインキを開発した。インクジェット法による低抵抗のITO塗布膜を実現。ターゲット材を用いる成膜方法と比べてインジウム使用量を10%低減することに成功した。透明性も96%以上を達成している。同グループは液晶パネルやタッチパネル、色素増感型太陽電池の電極として、2020年をめどに実用化を目指す。

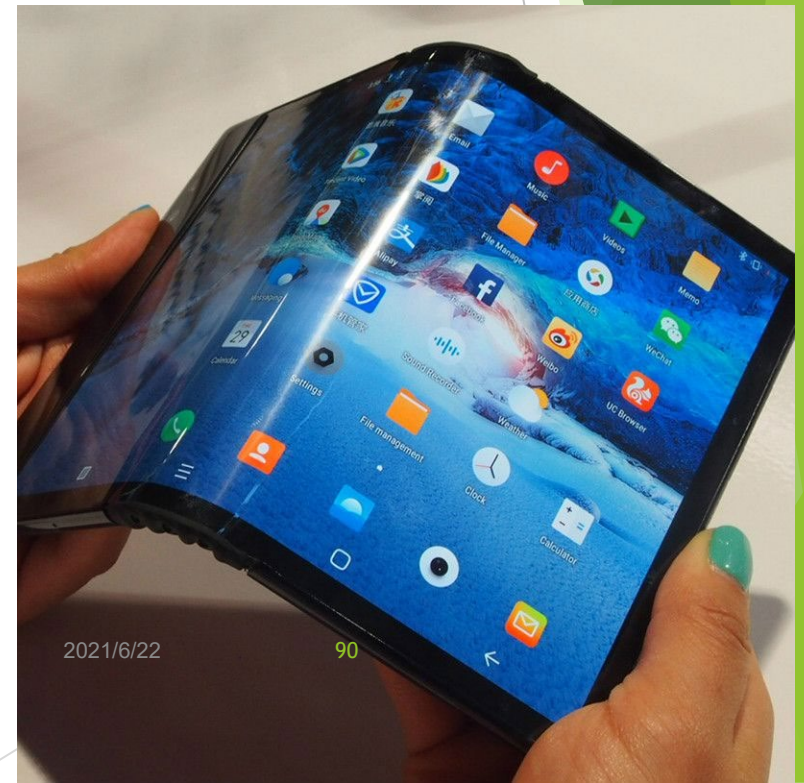
同グループでは、原料の分散性を持たせることとなるインジウムやスズにより、低抵抗のITOなどの粒径や結晶形状をナノインキを実現した。コントロール、最適化する。焼成温度も200度C程度と従来より低温化し、高抵抗、高い結晶性を持った新規のITO抵抗値は10のマイナスイオン粒子の作成に成功。透明性も96%以上を達成した。

インジウムは、世界生産量がスクラップの再生も含めて1000tにも満たないレアメタル。一方、ITO透明電極は大型液晶パネル、スマートフォンの透明電極として使用量が増えており、希少金属であるインジウムの使用量削減に対する研究開発が進められている。

ナノインキによる電極形成は、ターゲット材に

# 透明導電性ナノインク

- ▶ 曲げてても、折っても、透明導電性を保つ
- ▶ 柔らかなディスプレイが実現！
- ▶ 不要なときは、丸めて、しまっておける！
- ▶ 未来の太陽電池にも、  
応用可能！



# まとめ

## ▶ 次世代放射光

- 東北大学青葉山新キャンパスに設置
- ナノの世界の見える化貢献に期待

## ▶ コロイド化学の基礎

- 分散と凝集は表面電位(ゼータ電位)が関係する
- 等電点ではホモ凝集を起こす

## ▶ 身の回りのコロイド

- ほとんどがコロイド溶液＝温泉、ビール、牛乳など
- たとえば、豆腐
  - 豆腐はにがりで急速凝集を起こさせたもの
  - 嬉野温泉のような重曹泉で分散する